



**Facultad  
de  
Ciencias**

# **Simulación de propiedades electrónicas y de transporte en nanotubos de carbono desde segundos principios**

Simulation of electronic and transport properties in  
carbon nanotubes from second principles

Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al

**GRADO EN FÍSICA**

Autora: Toraya Fernández Ruiz

Director: Pablo García Fernández

Septiembre - 2019



*A mis padres, Apa y Pachi,  
por vuestro apoyo incondicional  
ahora y siempre. Sin vosotros  
esto no habría sido posible, así que  
este trabajo también es vuestro.*



# Agradecimientos

Me gustaría dar las gracias a todas las personas que me han apoyado durante estos cinco años de carrera. En primer lugar a mi director Pablo García, por su dedicación, comprensión y apoyo, por enseñarme tanto durante este último año, no solo sobre física; también a tener autonomía, creatividad, plantearme preguntas y aprender a buscar la respuesta a dichas preguntas.

Al profesor José Antonio Aramburu-Zabala por abrirme las puertas de la física de la materia condensada, por contagiarme sus ganas de aprender y por creer siempre en mi. A todos los profesores que me han dado clase durante estos cinco años, pues en mayor o menor medida, son responsables de mi aprendizaje y de que hoy vaya a dar por concluido el grado en física.

También me gustaría agradecer a Belén, Emilio y Ángel, por guiar mis primeros pasos en la ciencia y a Miguel por hacer que la cafetería de ciencias sea como mi segunda casa.

Estos cinco años tampoco habría sido lo mismo sin mis compañeros, con los que ha sido un placer compartir tantas horas. Gracias a mis compañeros y amigos del doble grado, por formar juntos esa piña que daba tanto asco a veces, porque a pesar de nuestros más y nuestros menos, de todos me llevo algo bueno. De vosotros he aprendido mucho sobre el esfuerzo, la constancia y el compañerismo por encima de la competitividad. Gracias a Nacho, Íñigo, Guille, Varito, Adri, María, David, Diego y Mid, por haber sido una pieza fundamental en mi paso por la facultad.

Finalmente me gustaría dar las gracias a mi familia, por estar siempre ahí, dándome fuerzas cuando más las necesitaba, en especial a mis padres, por tener una confianza infinita en mi y a mis abuelas, por ser una inspiración de trabajo y sacrificio.



# Resumen

La quiralidad es una propiedad intrínseca que presentan algunos materiales cuando no son superponibles con su imagen especular. Esta ruptura de simetría da lugar a compuestos que aparecen en dos fases distintas, con la misma estructura electrónica, pero distinta respuesta ante perturbaciones externas variables en el tiempo.

En este trabajo se va a llevar a cabo un estudio computacional de propiedades electrónicas y de transporte de carga en nanotubos de carbono. Existen muchos tipos de nanotubos que pueden clasificarse sistemáticamente a partir del plegamiento entorno a un eje de una lámina de grafeno. Presentan gran interés tanto teórico como desde el punto de vista de las aplicaciones, por tratarse de materiales con periodicidad unidimensional que presentan, en muchos casos, quiralidad.

Para estudiar el efecto de la quiralidad en el transporte en los nanotubos de carbono, en primer lugar se va a plantear un modelo de segundos principios para el grafeno, basado en un modelo de enlace fuerte. Se realizará una comparativa con los resultados obtenidos para el estado fundamental mediante técnicas de Teoría Funcional de la Densidad (DFT).

Después se realizará un análisis de la estructura electrónica de los nanotubos a partir de la obtenida para el grafeno mediante la aproximación de Zone-Folding. Esto permite relacionar la naturaleza metálica o semiconductora de los nanotubos con la dirección de plegamiento de la lámina de grafeno, así como el tamaño del gap entre las bandas de valencia y de conducción, la presencia de conos de Dirac (dispersión lineal de la energía en el espacio recíproco) o el comportamiento de las singularidades de Van-Hove, características de la periodicidad unidimensional de los nanotubos.

También, se va a realizar una división en coordenadas cilíndricas, de la corriente local generada en cada átomo de carbono por un campo eléctrico constante, paralelo al eje del nanotubo; analizando la dependencia de cada una de ellas con la geometría de los nanotubos (radio y quiralidad). Se va a tratar de relacionar el transporte de electrones con la dirección de los enlaces químicos del material y justificar con ello la presencia de una corriente tangencial, que permitirá distinguir a la pareja de imágenes especulares, en función del sentido de rotación de la misma.

Finalmente, se va a dar un orden de magnitud al campo magnético generado en el interior del nanotubo, utilizando para ello la aproximación clásica de un solenoide infinito.

**Palabras clave:** Nanotubos, grafeno, primeros y segundos principios, quiralidad, transporte, conos de Dirac, aproximación de Zone-Folding y singularidades de Van-Hove.





# Abstract

Chirality is an intrinsic property of some materials that occurs when they are non superimposable with its mirror image. This symmetry breaking gives rise to compounds that can exist in two different phases, having the same electronic structure, but different response to time dependent external perturbations.

In this project, a computational study of electronic and transport properties of carbon nanotubes will be carried out. There are many kinds of nanotubes according to how they are created by folding a graphene sheet around a particular axis. They have a great interest from both the theoretical and from the application point of view, since they are materials with unidimensional periodicity that display chirality in several cases.

In order to study the effect of chirality over the transport properties of carbon nanotubes, a second principles model for graphene, based on a tight binding model, will be considered first. A comparison of the results will be made with the ground state from Density Functional Theory techniques of first principles (DFT).

An analysis of the electronic structure of the nanotubes will be carried out from that obtained for graphene by the Zone-Folding approximation. This will allow to relate the metallic or semiconductor nature of the nanotubes with the direction of folding of the graphene sheet, as well as the size of the gap between the valence and conduction bands, the presence of Dirac cones (linear energy dispersion in the reciprocal space) or the behaviour of the Van-Hove singularities, characteristics of the nanotubes' one-dimensional periodicity.

Also, a division in cylindrical coordinates of the local current generated in each carbon atom by a constant electric field, parallel to the axis of the nanotube will be performed, in order to analyze the dependence that each of them have with the geometry of the nanotubes (radius and chirality). The transport of electrons is tried to be related with the direction of the chemical bonds of the material and justify with it the presence of a tangential current, which will allow us to distinguish the pair of mirror images, depending on their direction of rotation.

Finally, an order of magnitude of the magnetic field generated inside the nanotube is going to be computed using the classical approximation of an infinite solenoid.

**Key words:** Nanotubes, graphene, first and second principles, chirality, transport, Dirac cones, Zone-Folding approximation and Van-Hove singularities.



# Índice

<b>Capítulos</b>	<b>1</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Motivación del trabajo . . . . .	1
1.1.1 Importancia del estudio de la quiralidad . . . . .	1
1.1.2 Grafeno y nanotubos de carbono . . . . .	2
1.2 Experimento computacional . . . . .	3
1.3 Uso de métodos computacionales . . . . .	3
1.4 Objetivos de este trabajo . . . . .	4
<b>2 Grafeno y Nanotubos</b>	<b>5</b>
2.1 Grafeno. Conos de Dirac y transporte. . . . .	5
2.2 Nanotubos y su construcción. Quiralidad. . . . .	8
2.3 Aproximación de Zone-Folding . . . . .	11
2.3.1 Nanotubos metálicos y semiconductores . . . . .	12
2.3.2 Singularidades de Van-Hove . . . . .	13
2.4 Oscilaciones de Bloch . . . . .	14
2.5 Corriente local. Campo magnético y autoinducción. . . . .	15
<b>3 Métodos computacionales</b>	<b>17</b>
3.1 Métodos de primeros principios . . . . .	17
3.1.1 Hamiltoniano . . . . .	17
3.1.2 Ec. Schrödinger dependiente del tiempo vs independiente. . . . .	18
3.1.3 Aproximación adiabática. . . . .	19
3.1.4 Hamiltoniano electrónico. . . . .	20
3.1.4.1 Hartree-Fock. . . . .	20
3.1.4.2 DFT ( <i>Density functional theory</i> ). . . . .	22
3.2 Métodos de segundos principios. . . . .	25
3.2.1 Densidad electrónica en segundos principios . . . . .	25
3.2.2 Energía de referencia (E0) . . . . .	26
3.2.3 Energía a 1 electrón (E1) . . . . .	26
3.2.4 Energía a 2 electrones (E2) . . . . .	27
3.2.5 Ecuaciones en la base de Wannier . . . . .	27
3.3 Transporte en segundos principios . . . . .	28
3.3.1 Equilibrio vs no-equilibrio. Propagación en el tiempo de la densidad. . . . .	28
3.3.2 Cálculo de la corriente. . . . .	29
3.4 Modelo de segundos principios . . . . .	30
<b>4 Resultados y discusión</b>	<b>31</b>
4.1 Estudio del grafeno mediante primeros y segundos principios . . . . .	31
4.1.1 Parámetros del sistema . . . . .	32
4.2 Nanotubos de carbono mediante segundos principios. . . . .	32
4.2.1 Estudio del estado fundamental . . . . .	33
4.2.1.1 Bandas y densidad de estados . . . . .	33
4.2.1.2 Magnitudes dependientes de la geometría . . . . .	37
4.2.2 Estudio de la dinámica en nanotubos de carbono . . . . .	42
4.2.2.1 Análisis corriente local por componentes. Nanotubos (8,5) y (5,8) . . . . .	43

---

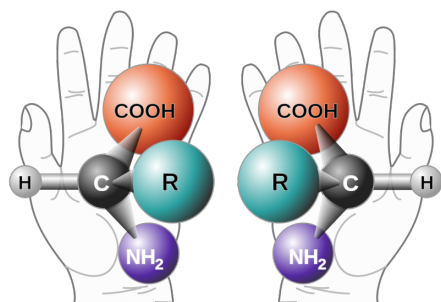
4.2.2.2	Corriente local vs radio y quiralidad. Campo magnético y autoinducción . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Conclusiones y futuro</b>	<b>50</b>
	<b>Apéndices</b>	<b>iv</b>
	<b>Modelo tight binding: Grafeno</b>	<b>v</b>
	<b>Implementación de código</b>	<b>ix</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Motivación del trabajo

#### 1.1.1 Importancia del estudio de la quiralidad



**Figura 1.1:** Imágenes especulares de un aminoácido genérico que presenta quiralidad.

En química teórica y física de la materia condensada, se entiende por quiralidad la propiedad por la cual un compuesto no es superponible con su imagen especular, lo que hace que un mismo material pueda existir en dos fases diferentes, comúnmente denominadas *enantiómeros* o *isómeros especulares* (ver Figura 1.1). Ambas presentan la misma composición química y las mismas propiedades mecánicas, elásticas o químicas en estado aislado. Sin embargo, su asimetría espacial se traduce en un comportamiento no equivalente con respecto a la interacción con campos electromagnéticos [1].

Descubierta por Louis Pasteur a mediados del siglo XIX, esta asimetría presente en la naturaleza, cuenta con amplio interés en diferentes ramas de la ciencia y ha dado lugar a diversos estudios en los últimos años (ver referencia [2]). Experimentalmente se observa frecuentemente midiendo la actividad óptica. Las moléculas quirales, cuando se incide sobre ellas con luz linealmente polarizada, son capaces de generar una rotación del plano de polarización de la misma, en sentidos opuestos para cada uno de los enantiómeros. Además, las estructuras quirales, presentan una absorción diferenciada frente a campos incidentes con polarización circular a izquierda y derecha (dicroísmo circular) [3]. Estos dos hechos, proporcionan un procedimiento que permite distinguir a ambos isómeros especulares en *dextrógiros-R* o *levógiros-S*, en función de si presentan interacción con la radiación a derechas o izquierdas respectivamente.

Por tanto, es claro que la naturaleza misma realiza una distinción entre ambos enantiómeros en cuanto a su respuesta a ciertos estímulos externos. Además de ser una propiedad interesante desde el punto de vista fundamental, tiene una fuerte influencia en el comportamiento funcional de numerosos compuestos, entre los que es inevitable destacar a las biomoléculas. En el organismo los aminoácidos que conforman las proteínas son levógiros (los dextrógiros no dan compuestos funcionales) y los carbohidratos presentes en el organismo son, por otro lado, dextrógiros. Además, algunas tan conocidas como las  $\alpha$ -hélices proteicas, las enzimas o el DNA son quirales [3]. Esto tiene una gran importancia en farmacología, ya que los isómeros especulares de un mismo compuesto, pueden tener efectos completamente diferentes. En la literatura es frecuente encontrar el caso de la *talidomida* [4, 5], un fármaco comercializado entre los años 1957-63 como sedante y como calmante de las náuseas durante los primeros meses de embarazo. Esta reducción de los síntomas de las embarazadas es llevada a cabo por la *R-talidomida*, mientras que la *L-talidomida* producía malformaciones el feto (teratogénesis). Fue la actividad óptica derivada de la quiralidad, lo que permitió discriminar entre ambos enantiómeros en el momento de su fabricación y supuso un impulso del estudio y comprensión de la quiralidad en moléculas y sólidos.

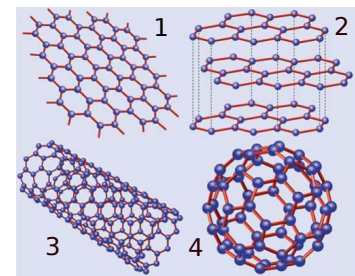
A diferencia de la teoría bien establecida para moléculas orgánicas simples, la noción de quiralidad en estructuras cristalinas, tanto metálicas como semiconductoras y otras nanoestructuras inorgánicas todavía está evolucionando [2]. Esto hace que en los últimos años se hayan llevado a cabo

numerosos experimentos y simulaciones computacionales, a fin de entender en mayor profundidad este fenómeno físico tan particular.

El objetivo principal de este trabajo consiste en realizar un estudio computacional de propiedades de transporte en nanotubos de carbono que tienen como origen la naturaleza quiral de los mismos, y están directamente relacionados con su geometría [6]. Dicha geometría se caracteriza por dos magnitudes fundamentales: el radio del nanotubo (del orden del nanómetro o incluso inferiores), y el ángulo quiral, que como se expone en el capítulo 2, cuantifica el plegamiento de su estructura entorno a su eje de revolución [7]. En función de como se realice dicho plegamiento, los nanotubos pueden ser metálicos o semiconductores, y pueden o no presentar quiralidad. A diferencia de lo que ocurre con las moléculas, la quiralidad en los nanotubos es controlable por medio del ángulo quiral, lo que jugará un papel fundamental en el desarrollo de este trabajo.

### 1.1.2 Grafeno y nanotubos de carbono

Debido a la presencia de cuatro electrones de valencia capaces de formar enlace, el carbono constituye uno de los elementos de la naturaleza capaces de dar lugar a moléculas y sólidos quirales con más facilidad [8]. Además de constituir la base de la materia orgánica, dentro del mundo de los sólidos, se organiza dando lugar a estructuras carbónicas de diferente dimensión (ver Figura 1.2): Diamante (3D), grafito (3D), grafeno (2D), nanotubos (1D) y fullereno (0D); además de variantes de los mismos [9]. Exceptuando el diamante, que presenta estructura tetragonal [8], las demás se pueden considerar estructuras derivadas del grafeno a partir de duplicación, como en el caso del grafito, o plegamiento, como en el caso de los nanotubos y los fullerenos [9].



**Figura 1.2:** Grafeno (1), grafito (2), nanotubo (3) fullereno  $C_{60}$  (4), [9].

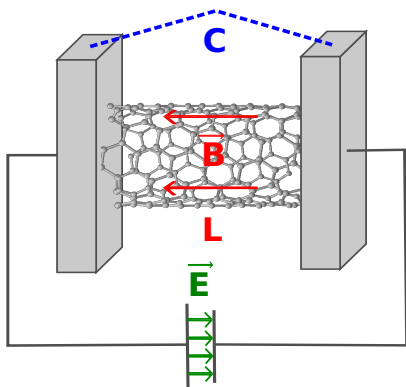
El grafeno está formado por átomos de carbono organizados en disposición hexagonal formando una malla 2-dimensional. Fue por primera vez aislado en 2004, y los principales artífices de este descubrimiento, A. Gueim y K. Novosiólov fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 2010 [10]. Entre sus propiedades más notables destaca que se trata de un material flexible y fácilmente manipulable. Con un espesor de un único átomo, es 200 veces más resistente que el acero y cinco veces más ligero que el aluminio. Además, reacciona de forma muy débil con otros materiales químicos presentes en el entorno y presenta una movilidad de carga 100 veces mayor que la del silicio, lo que lo convierte en un material prometedor dentro del campo de diseño de nuevos materiales con aplicaciones electrónicas [11, 12]. Estas inusuales propiedades de transporte, tienen origen en la dispersión lineal que presenta el diagrama de bandas de energía de grafeno en los denominados conos de Dirac, como se detallará en el capítulo 2. Además, en el caso tanto del grafeno como de los nanotubos de carbono, su baja dimensión juega un papel fundamental en fenómenos como la superconductividad [13], la spintrónica [14, 15] o el efecto hall cuántico [16], que se han venido estudiando en los últimos años.

Por otro lado, los nanotubos de carbono, se corresponden con un plegamiento entorno a un eje de revolución, de una estructura de grafito que puede estar formada por diferente número de capas [6]. Cuando las capas son múltiples se denominan de forma abreviada MWNT (*multiwall nanotubes*) [17] y cuando el nanotubo está formado por una única capa (grafeno), entonces se denomina SWNT (*singlewall nanotubes*) [18]. En los últimos 50 años se ha producido un aumento número de investigaciones basadas en materiales de baja dimensión, ya que poseen propiedades muy particulares que no existen en dimensiones superiores, como por ejemplo las singularidades de Van-Hove [6]. Dentro de este grupo, existe especial interés en diseñar materiales metálicos y de alta conductividad. Los SWNT constituyen una familia de materiales que cumplen estas características ya que se forman a partir de láminas de grafeno. Además son muy controlables, ya que su naturaleza metálica o semiconductor, como se explicará con más detalle en el siguiente capítulo, se puede relacionar de forma sencilla, con el plegamiento a partir del cual se constituye el nanotubo [6]. Esto hace que presenten multitud de aplicaciones, como dentro del sector aeronáutico y textil entre otros,

por su gran resistencia [19], uso como catalizadores, por su gran superficie en comparación con el volumen, y nanotubos quirales como transistores [20, 21].

La síntesis de grafeno y nanotubos de carbono se lleva a cabo mediante técnicas basadas en descargas eléctricas, tradicionalmente *arc-discharge*, [17, 18]; y absorción láser [22]. Por otro lado la caracterización de los SWNT (radio, plegamiento o ángulo quiral, naturaleza metálica o semiconductor), se determina mediante espectroscopía Raman, microscopía óptica de barrido (SEM) y transmisión (TEM), difracción de rayos X o espectroscopía UV-visible, entre otras técnicas [22].

## 1.2 Experimento computacional



**Figura 1.3:** Esquema del experimento computacional.

El fin del trabajo consiste en llevar a cabo un experimento computacional en el cual se coloca un nanotubo de carbono entre dos electrodos que permiten aplicar una diferencia de potencial, o equivalentemente, un campo eléctrico constante paralelo al eje del nanotubo, controlable a la hora de realizar la simulación (ver esquema Figura 1.3). Debido a la naturaleza quiral de ciertos nanotubos, un campo eléctrico que presente las características descritas anteriormente, genera una corriente tangencial en el mismo, que interacciona con dicho campo para generar un campo magnético en el interior del mismo. Debido a las características geométricas del nanotubo [23], dicha corriente inducida se puede modelizar por medio de un solenoide clásico, donde cada una de las espiras, se corresponde con una celda unidad del nanotubo.

Por tanto, en el nanotubo de carbono quiral, se genera una autoinducción, que hace que el circuito anterior se comporte como un circuito LC. La presencia de conos de Dirac en nanotubos metálicos hace que se pueda conseguir un gran transporte de carga en el circuito, debido a la alta conductividad que presenta este material, lo cual puede contar con interés desde el punto de vista de las aplicaciones.

## 1.3 Uso de métodos computacionales

La herramienta fundamental que se va a utilizar para el desarrollo de las simulaciones, van a ser los métodos computacionales de primeros y en especial de segundos principios. A partir de los años 80, se produjo un importante desarrollo en el diseño de ordenadores con una mayor potencia de cálculo, lo que ha permitido a su vez el desarrollo de técnicas computacionales más complejas, que permiten observar fenómenos físicos, en particular fenómenos cuánticos, a través de una panorámica más amplia de la que son capaces de proporcionar los experimentos. Sin embargo, es importante no olvidar la importancia de los experimentos para dar validez a los resultados obtenidos a partir de las simulaciones computacionales.

Para llevar a cabo el experimento computacional se va a desarrollar un modelo basado en el modelo de enlace fuerte (*tight binding*) a primeros vecinos, considerando constante la geometría del material. Se va a utilizar aquella que se obtiene directamente de aplicar la geometría del cilindro, a una lámina bidimensional de grafeno. Además se va a asumir que se trata con un cristal perfecto (sin imperfecciones), que se encuentra a una temperatura de cero kelvin (no hay presencia de fonones), y que por tanto cumple el teorema de Bloch [8].

Para llevar a cabo las simulaciones, se van a emplear técnicas de DFT (*density functional theory*) [24], utilizando SIESTA [25], con un funcional de la energía de intercambio y correlación, obtenido mediante GGA (*generalized gradient approximation*) [26], para realizar un estudio del estado fundamental del grafeno; y técnicas de segundos principios de DFT, utilizando SCALE-UP, que presentan mejoras con respecto a los primeros en cuanto a velocidad de cálculo y permiten trabajar

con sistemas de mayor tamaño [27]. Esto hace que el cálculo de la dinámica para el estudio de transporte sea computacionalmente menos costoso [28].

## 1.4 Objetivos de este trabajo

Una vez analizado el interés que despierta la investigación de los conceptos básicos a tratar durante el texto, cabe formularse una serie de preguntas:

- ¿Puede la quiralidad de los nanotubos de carbono generar un campo magnético en el interior de los mismos como resultado de la aplicación de un campo eléctrico uniforme?
- En caso afirmativo, ¿podemos relacionar el campo y la autoinducción magnética generada en el nanotubo con su geometría?
- ¿Podemos estudiar las dependencias que presenta la corriente localizada en cada átomo del nanotubo con la geometría del mismo?
- Y finalmente, ¿podemos elaborar un modelo y simular con las técnicas que disponemos (SPDFT [29]) los resultados que permitan resolver las preguntas anteriores?

Las preguntas anteriores tratarán de ser contestadas a lo largo del desarrollo de este trabajo, realizando un estudio computacional de las propiedades de transporte en nanotubos de carbono y su dependencia con la geometría.

En el capítulo 2, se realizará una recapitulación de la descripción de los espacios directo y recíproco del grafeno y los nanotubos, así como la relación entre ambos. Se realizará un estudio previo de la dependencia tanto del diagrama de bandas como de la densidad de estados, con la geometría de los nanotubos (quiralidad y radio), mediante de la aproximación Zone-Folding, que permite determinar propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono, como un plegamiento de las bandas del estado fundamental del grafeno, en un subespacio más reducido. Además se planteará el estudio de la corriente eléctrica en los nanotubos, como un transporte de carga a través de los enlaces químicos del material.

En el capítulo 3, se hará una descripción de los principales métodos computacionales, y de las aproximaciones utilizadas a lo largo del trabajo, y que se encuentran implementadas en los códigos de primeros y segundos principios.

En el capítulo 4 se expondrán los resultados obtenidos, así como una discusión de los mismos en base a la teoría expuesta en el capítulo 2.

Finalmente, en el capítulo 5 se analizarán las principales conclusiones de trabajo y se planteará el camino a seguir para futuras investigaciones basadas en el mismo.



## Capítulo 2

# Grafeno y Nanotubos

## Descripción general y propiedades de transporte

En el siguiente capítulo se va a dar una introducción teórica al material que será objeto de estudio a lo largo de todo el trabajo. Se realizará una descripción de los espacio directo y recíproco del grafeno y los nanotubos, estableciendo relaciones entre ellos que permitirán estudiar la estructura electrónica de los nanotubos como un plegamiento de las bandas del grafeno. Se hará además una recapitulación de las aproximaciones utilizadas en el modelo, así como una descripción de las principales propiedades de transporte a estudiar.

### 2.1 Grafeno. Conos de Dirac y transporte.

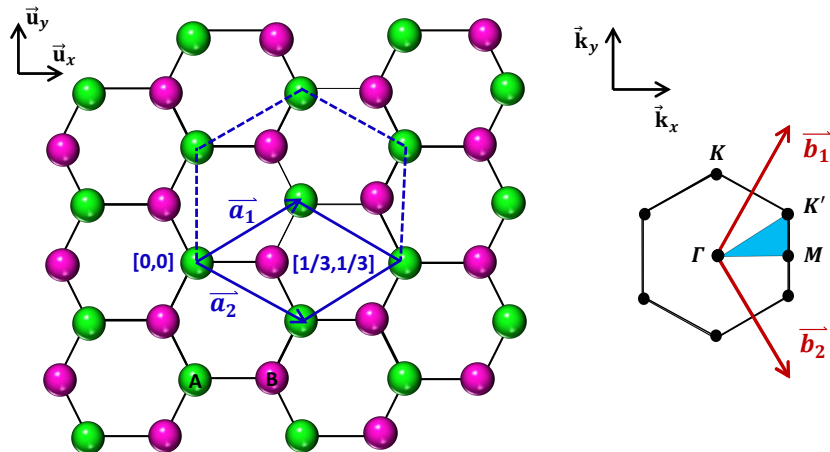
El grafeno es una estructura bidimensional formada por átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal, como se muestra en la Figura 2.1. Una base de vectores de la red directa es la siguiente [9], escrita en coordenadas cartesianas del plano  $\mathbb{R}^2$ ,

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}[\sqrt{3}, 1]; \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}[\sqrt{3}, -1] \quad (2.1.1)$$

donde  $a$  es el parámetro de red del grafeno y se corresponde con  $a = \sqrt{3}a_{cc}$ , siendo  $a_{cc} \approx 1.42\text{\AA}$  la distancia entre carbonos consecutivos. La red recíproca asociada es también una red hexagonal, girada  $30^\circ$  con respecto a la red directa (primera zona de Brillouin), cuya base de vectores asociada [9] se corresponde con,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right); \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \quad (2.1.2)$$

La condición  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , relaciona los espacios directo y recíproco a través de sus bases.



**Figura 2.1:** Iqz.: Red hexagonal del grafeno. En verde y rosa se representan los átomos motivo A y B respectivamente. Mediante líneas azules continuas se representa la celda unidad definida por lo vectores de red  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$ , y mediante una línea discontinua se representa la celda hexagonal que caracteriza la simetría del grafeno. Dcha: Primera zona de Brillouin de la red recíproca del grafeno. En azul se resalta la zona de máxima simetría  $\Gamma$ -M-K. (Basado en la Figura 2 de la referencia [9]).

Teniendo en cuenta el entorno de los átomos de carbono que conforman la red, se pueden distinguir dos átomos de motivo A y B, equivalentes por simetría, ver Figura 2.1, por ejemplo, mediante un giro de  $180^\circ$  respecto al centro de uno de los hexágonos a lo largo de un eje perpendicular al plano de sistema. Las posiciones de ambos átomos son  $r_A = [0,0]$  y  $r_B = [1/3, 1/3]$ , en coordenadas cristalográficas.

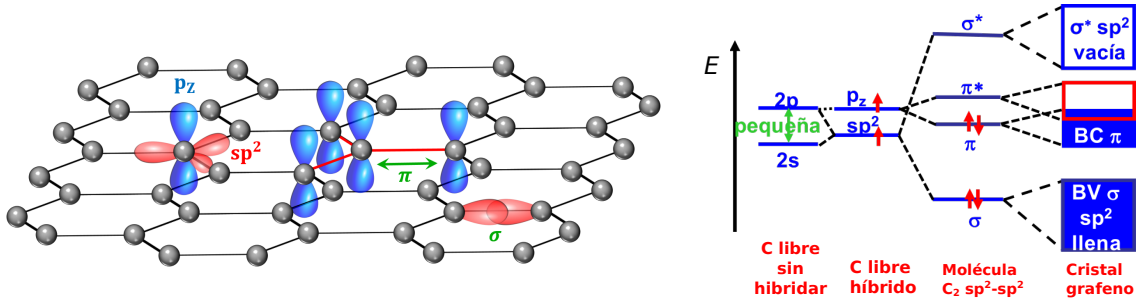
El grafeno se corresponde con una estructura cristalina de alta simetría, a la que se le asocia el grupo cristalográfico P6/mmm, ya que cuenta con un eje de orden 6 (giro de  $60^\circ$  respecto al centro de uno de los hexágonos) y tres planos de simetría: uno ortogonal al eje de orden 6 (ya que se trata de un cristal bidimensional), uno perpendicular a la dirección  $[1,1]$  (diagonal del hexágono) y uno perpendicular a la dirección  $[2,1]$  (mediatriz del hexágono) [30].

Por otro lado la red recíproca (ver Figura 2.1), también hexagonal, admite las mismas operaciones de simetría que la red directa. Esto permite definir un conjunto de puntos, que inscriben un sector del espacio recíproco donde cada punto del mismo, es independiente de los demás por simetría. En el caso del grafeno, se corresponde con los puntos  $\Gamma$ - $M$ - $K$ , que definen las direcciones de máxima simetría de la red. Será a lo largo de estas direcciones en las que se calcula el diagrama de bandas. La expresión de estos puntos en la base del espacio recíproco es la siguiente,

$$\vec{k}_\Gamma = (0,0); \quad \vec{k}_M = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \quad \vec{k}_K = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right); \quad \vec{k}_{K'} = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right) \quad (2.1.3)$$

Los puntos  $K$  y  $K'$  en el grafeno se denominan puntos de Dirac y juegan un papel fundamental en las propiedades electrónicas y de transporte de este material.

Para estudiar las propiedades de transporte del grafeno, basta considerar aquellos estados que se encuentran próximos a la energía de Fermi, es decir a bajas energías. Para ello se va a analizar previamente el sistema de orbitales atómicos de los átomos de carbono, así como la interacción entre los mismos que dan lugar a la estructura del material, y por tanto al sistema de bandas que lo caracterizan.



**Figura 2.2:** Formación de bandas del grafeno a primeros vecinos. (Basado en las figuras pag. 27 de la referencia [31]).

El grafeno está formado por fuertes enlaces covalentes sigma entre carbonos contiguos. El carbono presenta cuatro orbitales de valencia ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ). Tal y como se muestra en el diagrama de la Figura 2.2, los orbitales  $p$  en las tres direcciones del espacio, se encuentran degenerados. Cuando los átomos de carbono interaccionan tres si, los orbitales atómicos dejan de ser independientes. En condiciones normales el orbital  $s$  y los orbitales  $p_x$  y  $p_y$ , sufren una hibridación  $sp^2$ , dando lugar a tres orbitales idénticos híbridos, que se combinan formando enlaces  $\sigma$  en el plano de la lámina de grafeno responsables de la mayor parte de la energía de enlace y de sus propiedades elásticas [6]. Esta interacción da lugar a orbitales cristalinos  $\sigma$  (enlazante) y  $\sigma^*$  (antienlazante), que se encuentran separados en el punto  $\Gamma$  de la primera zona de Brillouin a más de 10 eV. Esto hace que las bandas derivadas de dicha interacción sean generalmente despreciadas en primera aproximación, en cálculos de propiedades electrónicas del grafeno, ya que sus bandas correspondientes, se encuentran demasiado alejadas de la energía de Fermi, como para tener una contribución principal [9].

El orbital  $p_z$  restante, se dispone perpendicularmente a la lámina de grafeno. Esto hace que presente una simetría impar con respecto a la simetría del plano y por tanto no puede acoplarse con

los estados  $\sigma$ . Por tanto, los únicos estados en los que se ve involucrado este orbital se generan debido a la interacción lateral entre átomos contiguos, que da lugar a enlaces tipo  $\pi$ . Las bandas asociadas a los orbitales cristalinos  $\pi$  (enlazante) y  $\pi^*$  (antienlazante), dan lugar a seis cortes cónicos, que se sitúan en las esquinas de la celda hexagonal correspondiente a la primera zona de Brillouin (puntos de Dirac).

La descripción anterior se incluye en un modelo de segundos principios, que se basa en aproximaciones del modelo de enlace fuerte. Para obtener el diagrama de bandas, se resuelven las ecuaciones de DFT expresadas en base a funciones de Wannier, obtenidas mediante un proceso de ortogonalización de los orbitales atómicos.

La energía correspondiente al par de bandas generadas por los orbitales  $p_Z$  de cada uno de los carbonos, presenta la siguiente expresión en aproximación de primeros vecinos (ver Apéndice I).

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (2.1.4)$$

donde se considera nulo el solapamiento entre orbitales y la autointeracción de los mismos. Además se considera constante la integral de interacción entre primeros vecinos, que se corresponde con el parámetro de *hopping* del modelo  $\gamma_0$ .

Reduciendo el número de aproximaciones, se podría obtener una descripción más realista del diagrama de bandas [32]. Esto ocasionaría un aumento del coste computacional de los cálculos necesarios para resolver las ecuaciones del modelo. Sin embargo, tal y como se justificará en el capítulo 4, estas aproximaciones son suficientes para el estudio que se quiere realizar.

A partir de la expresión anterior, se puede determinar el valor de la diferencia de energías en los puntos que definen la zona de máxima simetría de la primera zona de Brillouin.

$$\Delta E_\Gamma = 6\gamma_0; \quad \Delta E_K = 0; \quad \Delta E_M = 2\gamma_0 \quad (2.1.5)$$

El punto  $K$  tiene un valor del gap nulo, lo que dota al grafeno de un carácter metálico. Analizando la expresión de la energía se observa que las bandas  $\pi$  enlazante y antienlazante presentan una energía, respectivamente, superior e inferior a la energía de Fermi en todo punto del espacio recíproco. Esto hace que los puntos en los que se intersecan la banda sean el punto  $K$  y a lo sumo un entorno centrado en dicho punto. Considerando la expresión de la energía en un entorno de los puntos de Dirac, deducida en el Apéndice I, se observa que el gap únicamente es nulo en el punto  $K$ , siendo no nulo en el resto de puntos del entorno. Esto da lugar a lo que se denomina en la literatura una intersección cónica entre las bandas de conducción y de valencia de un material [8], y dotan al grafeno de un carácter semimetálico, ya que la intersección se produce a través de un único punto, que se corresponderá con el vector de Fermi  $\vec{k}_F$ .

$$E^\pm(k_x, k_y) \approx \pm \frac{\sqrt{3}a}{2} \gamma_0 \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \implies E^\pm(k) = \pm \frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2} k \quad (2.1.6)$$

Este hecho se relaciona de forma directa con la alta conductividad del grafeno y da lugar a importantes discrepancias con respecto a los semiconductores convencionales, que presentan dispersión cuadrática [10]. A partir de la relación anterior, se deduce la expresión de la energía de Fermi como la velocidad de grupo del paquete de ondas que describe el comportamiento de los electrones en la estructura de bandas [8],

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2\hbar} \approx 8.5 \cdot 10^5 \text{ m/s} \quad (2.1.7)$$

Se considera ahora la ecuación que relaciona energía y momento en mecánica relativista, teniendo en cuenta la relación  $p = \hbar k$  para electrones libres [8].

$$E(k) = \sqrt{(mc^2)^2 + (\hbar k c)^2} \quad (2.1.8)$$

Sustituyendo la velocidad de la luz en el vacío por la velocidad de Fermi como velocidad límite, se obtiene la siguiente expresión, donde  $m^*$  masa en reposo efectiva<sup>1</sup>[9].

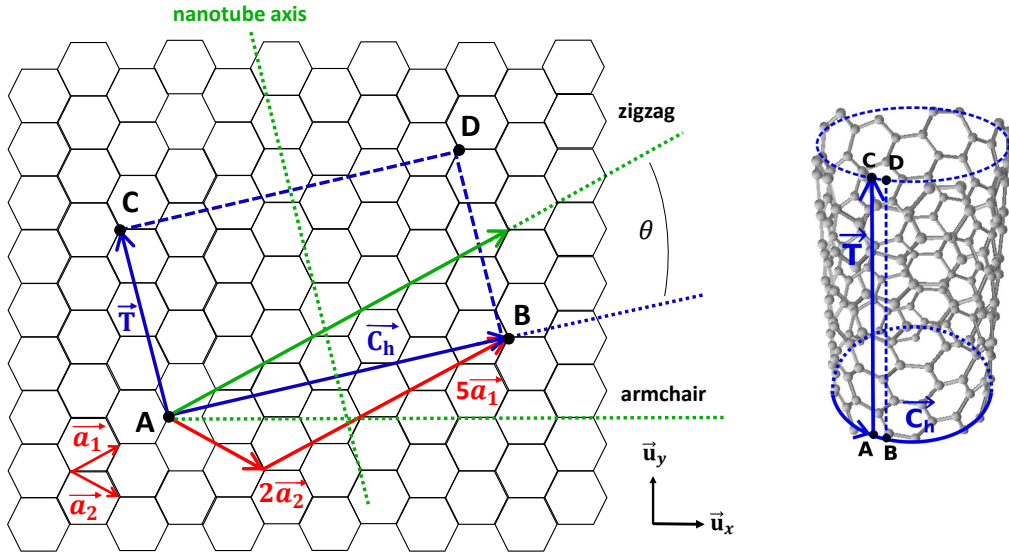
$$E(k) = \sqrt{(m^*v_F^2)^2 + (\hbar k v_F)^2} \quad (2.1.9)$$

A partir de las ecuaciones anteriores, se deduce que los electrones en los conos de Dirac, para energías próximas a la energía de Fermi, se comportan como si tuvieran una masa efectiva nula y una velocidad constante que se corresponde con la velocidad de Fermi, de forma análoga a los fotones u otras partículas sin masa, pero tres ordenes de magnitud inferior.

$$E(k) \approx \hbar v_F k \implies m^* \approx 0$$

## 2.2 Nanotubos y su construcción. Quiralidad.

En este trabajo estamos interesados en el estudio de los nanotubos formados por una única lámina (SWNT), por lo que a lo largo de este capítulo y en los siguientes, cuando nos refiramos a nanotubos de carbono, se entenderá en todo momento que se trata de SWNT, dejando a un lado el análisis de las diferencias existentes con respecto a los nanotubos de pared múltiple.



**Figura 2.3:** Esquema de la construcción de la celda unidad del nanotubo a partir de la red bidimensional de grafeno. En azul se muestran los vectores quiral  $\vec{C}_h$  y traslacional  $\vec{T}$ , caracterizan la celda unidad del nanotubo de carbono (representada con líneas discontinuas azules), entendido como una lámina de grafeno plegada entorno a su vector quiral, con  $\vec{T}$  como vector de red que da la periodicidad de la red unidimensional del nanotubo. Con líneas discontinuas verdes se muestran el eje del nanotubo y las direcciones de plegamiento que dan lugar a nanotubos tipo zigzag y tipo armchair. (Basado en la Figura 2 de la referencia [6]).

La construcción de la geometría de los nanotubos de carbono se va a realizar partiendo de la red bidimensional de grafeno definida en la sección anterior, así como de su espacio recíproco asociado. Como se ha indicado con anterioridad, los nanotubos se corresponden con el plegamiento (ver Figura 2.3) de una lámina de grafeno a lo largo de una dirección que se puede definir a través de un vector denominado **vector quiral**, que en la base de vectores de red del grafeno presenta la siguiente expresión,

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2; \quad n, m \in \mathbb{Z} \quad (2.2.1)$$

Los vectores de red del grafeno son linealmente independientes ya que forman una base, por lo tanto el par de índices (n,m) es único para cada nanotubo y nos permitirá identificarlos [6].

<sup>1</sup>No confundir con la masa efectiva del modelo semiclásico debida a la acción del potencial cristalino [8]

El vector quiral, define el límite de la sección transversal del nanotubo (ver Figura 2.3). Si consideramos la geometría de máxima simetría del nanotubo, que se corresponde con una geometría cilíndrica perfecta, el vector  $\vec{C}_h$  define una circunferencia de **diámetro**,

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2.2.2)$$

donde  $a$  se corresponde con el parámetro de red del grafeno. Otra magnitud importante a la hora de describir la geometría de los nanotubos es el **ángulo quiral**,  $\theta$ . Tal y como se muestra en la Figura 2.3, se corresponde con el ángulo que forman el vector quiral y el vector de red  $\vec{a}_1$ , [19].

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (2.2.3)$$

Debido a la simetría hexagonal de la red de grafeno el ángulo quiral pertenece al rango  $0 \leq \theta \leq 60^\circ$ . Este ángulo mide la inclinación de los hexágonos con respecto al eje del nanotubo y por tanto está relacionado directamente con su simetría y nos permite realizar una clasificación de los mismos (ver Figura 2.4).

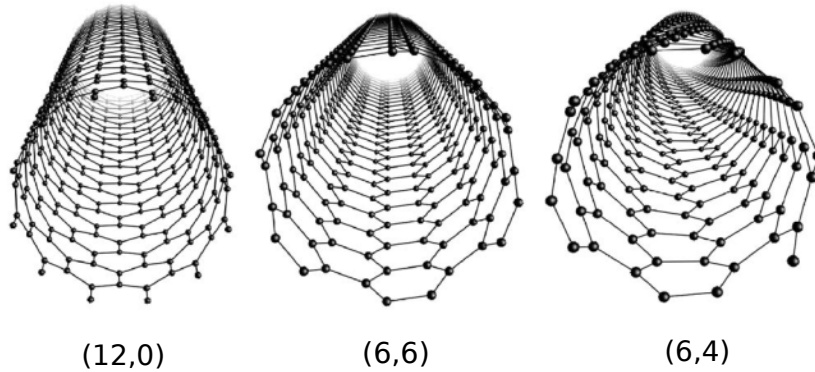
- Si  $\theta = 0^\circ$ , el nanotubo es de tipo **zigzag** y tiene por índices  $(n,0)$ .
- Si  $\theta = 30^\circ$ , el nanotubo es de tipo **armchair** y tiene por índices  $(n,n)$ .
- Si  $\theta \in (0^\circ, 30^\circ)$ , el nanotubo es **quiral** y tiene por índices  $(n,m)$  con  $n > m$ .

Como se comprobará al realizar estudios de transporte, este material es *levógiro*.

- Si  $\theta = 60^\circ$ , el nanotubo es de tipo **zigzag** y tiene por índices  $(0,n)$ .
- Si  $\theta \in (30^\circ, 60^\circ)$ , el nanotubo es **quiral** y tiene por índices  $(n,m)$  con  $n < m$ .

En este caso el material es *dextrógiro*.

Es importante destacar que si un nanotubo  $(n,m)$  tiene un ángulo quiral  $\theta$ , entonces su imagen especular, que se corresponde con el nanotubo  $(m,n)$  tiene un ángulo quiral de  $60^\circ - \theta$ .



**Figura 2.4:** Representación de los distintos tipos de nanotubos [6]. Nanotubo  $(12,0)$  tipo zigzag, nanotubo  $(6,6)$  tipo armchair y nanotubo  $(6,4)$  tipo quiral.

Como se puede ver en la figura anterior, los nanotubos de tipo zigzag y armchair son no quirales, ya que son superponibles con su imagen especular, que se genera a través de una simetría que contiene al eje del nanotubo. Sin embargo, esto no ocurre para nanotubos que no pertenecen a ninguno de estos dos grupos. Esto da lugar a una ruptura de la simetría de inversión que afectará a la dinámica del sistema, en particular a la respuesta a la interacción de este con campos externos.

Las operaciones de simetría compatibles con la geometría del nanotubo, cambian con el tipo de nanotubo, y depende tanto de la quiralidad como del diámetro de los mismos [6]. El grupo de simetría asociado con los nanotubos quirales es  $D_q$ , mientras que los nanotubos no quirales de la forma  $(n,0)$  y  $(n,n)$ , pertenecen al grupo  $D_{2nh}$  [30, 33].

Para determinar las dimensiones de la celda unidad del nanotubo, se define un vector denominado **vector traslacional**, que se corresponde con el ortogonal del vector quiral,

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (2.2.4)$$

A partir de la condición de ortogonalidad ( $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ ), se obtiene la expresión de los índices  $t_1$  y  $t_2$ ,

$$t_1 = \frac{2m+n}{N_R}; \quad t_2 = -\frac{2n+m}{N_R} \quad t_1, t_2 \in \mathbb{Z} \quad (2.2.5)$$

donde  $N_R$  es el máximo común divisor de  $(2m+n)$  y  $(2n+m)$ , de forma que la construcción obtenida cumpla las condiciones de celda unidad y no haya puntos dentro de la misma equivalentes por simetría.

La norma del vector traslacional nos da la longitud de la celda unidad del nanotubo, que presenta la siguiente expresión en función de los índices del vector quiral.

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{N_R} \quad (2.2.6)$$

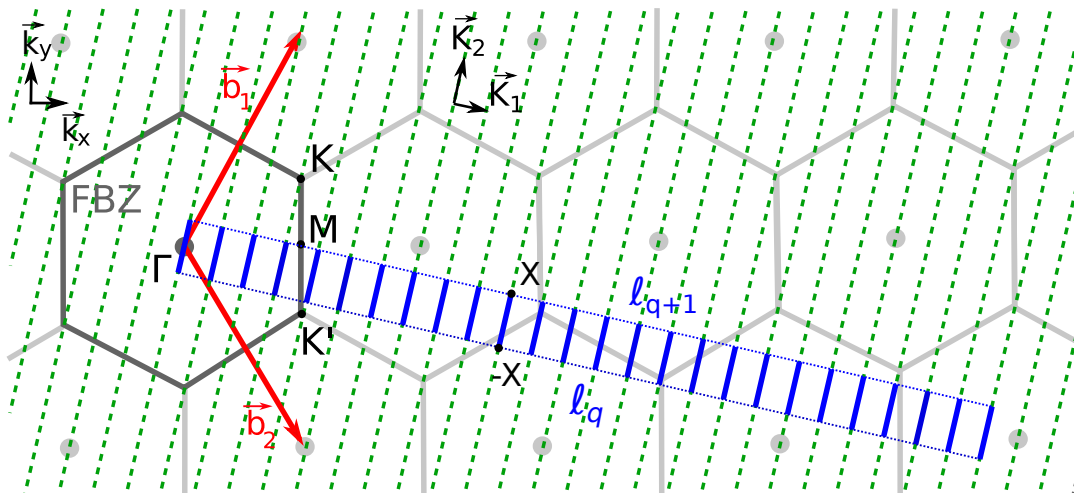
El número de hexágonos presentes en cada celda unidad del nanotubo, se puede expresar también en función de los índices  $n$  y  $m$ .

$$N_H = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{N_R} \quad (2.2.7)$$

En número de átomos de carbono por celda unidad de nanotubo se corresponde con dos veces ese valor. Finalmente, pasamos a definir la celda unidad recíproca de los nanotubos, como un subespacio dentro del espacio recíproco del grafeno. Para ello se definen los vectores  $\vec{K}_1$  y  $\vec{K}_2$ , que se representan en la Figura 2.5.

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N_H}(t_1 \vec{b}_2 - t_2 \vec{b}_1); \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N_H}(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2) \quad (2.2.8)$$

El vector  $\vec{K}_1$ , colineal con  $\vec{C}_h$ , describe la periodicidad de las líneas de puntos  $k$  admisibles para los nanotubos. Este vector se define como una mera herramienta que permite describir el espacio recíproco de los nanotubos en el plano, de forma que sea más visual. Por otro lado, el vector  $\vec{K}_2$ , colineal con  $\vec{T}$ , se corresponde con el vector de red que define la primera zona de Brillouin del nanotubo (línea azul de la Figura 2.5) y se corresponde con el vector que define la periodicidad de la red recíproca de los nanotubos.



**Figura 2.5:** Red recíproca del grafeno (hexágonos grises) y su primera zona de Brillouin, donde se ha representado los puntos de máxima simetría  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  y  $K'$ . Mediante líneas discontinuas verdes, se representa la red recíproca del nanotubo (5,2), y mediante líneas continuas azules, se representa su primera zona de Brillouin. Cada una de las líneas azules se corresponde con la zona de máxima simetría de la red recíproca de los nanotubos [34], que tiene a los puntos  $\pm X$  como extremos. (Basado en la Figura 2.3 de la referencia [34]).



### 2.3 Aproximación de Zone-Folding

Para estudiar la estructura electrónica de los nanotubos de carbono, se va a partir de las bandas obtenidas a partir del modelo a primeros vecinos para el grafeno, y se va a aplicar la aproximación de Zone-Folding, que consiste en asumir que el sistema de bandas del nanotubo no es más que un plegamiento de las bandas de grafeno en un subespacio más reducido dentro del espacio recíproco, que se corresponde con el segmento  $[-X, X]$ , siendo  $X = \pi/|\vec{T}|$ , en la dirección del vector  $\vec{K}_2$  (ver Figura 2.5). A nivel cualitativo esta aproximación permite predecir como afectará el establecimiento de nuevas condiciones de contorno derivadas del plegamiento de la lámina de grafeno para formar el nanotubo a la estructura electrónica, en especial a la naturaleza semimetálica del material, y a los conos de Dirac [6].

Debido a las condiciones de contorno circulares a lo largo de la dirección descrita por el vector quiral, los vectores de onda permitidos en la dirección tangencial a esta se cuantifican, por lo que solo pueden tomar un conjunto de valores discretos. Por otro lado, los vectores de onda permitidos a lo largo del eje de nanotubos, siguen siendo un conjunto continuo (para tubos infinitos). Al trazar estos vectores permitidos para un nanotubo dado en la zona de Brillouin del grafeno, se genera una serie de líneas paralelas, ver Figura 2.5. La longitud, el número y la orientación de estas líneas de corte dependen de los índices quirales (n,m) del nanotubo. La idea básica detrás de la aproximación de Zone-Folding consiste en asumir que la estructura de banda electrónica de un nanotubo específico está dada por la superposición de las bandas de energía electrónica de grafeno a lo largo de las  $k$  líneas permitidas correspondientes [6]. Cabe destacar que entre las premisas asumidas por esta aproximación se encuentra el descartar del modelo todos los efectos de curvatura que pueda presentar el material a consecuencia del plegamiento (esfuerzos mecánicos, cambios en la estructura de bandas a consecuencia de variaciones en las interacciones entre orbitales  $p_z$ , etc.).

Para corregir las posibles discrepancias con respecto a los resultados experimentales, se plantea [35] la siguiente corrección en el parámetro de hopping para tener en cuenta efectos de curvatura para nanotubos de radio pequeño.

$$\gamma_0(d_t) = \gamma_0(\infty) \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{a_{cc}}{d_t} \right)^2 \right] \quad (2.3.1)$$

El factor  $1/2$  proviene de promediar la dirección de los enlaces químicos entre carbonos en relación con el eje del nanotubo. Para el nanotubo (5,5) de diámetro  $d_t = 6.78 \text{ \AA}$ , la corrección relativa del hopping es de entorno al 2%, un valor bastante pequeño, por lo que en general esta corrección suele ser despreciada.

La aplicación de condiciones de contorno periódicas alrededor de la circunferencia del tubo conduce a algunas restricciones en aquellas funciones de Bloch del grafeno, compatibles con la geometría del sistema de nanotubos.

$$\Psi_k(\vec{r} + \vec{C}_h) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{C}_h} \Psi_k(\vec{r}) = \Psi_k(\vec{r}) \quad (2.3.2)$$

La primera igualdad responde a la aplicación del teorema de Bloch y la segunda a la aplicación de las condiciones de contorno. Esto da lugar a una cuantización del espacio recíproco que responde a la siguiente expresión,

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{C}_h} = 1 \implies \vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi q; \quad q \in \mathbb{Z} \quad (2.3.3)$$

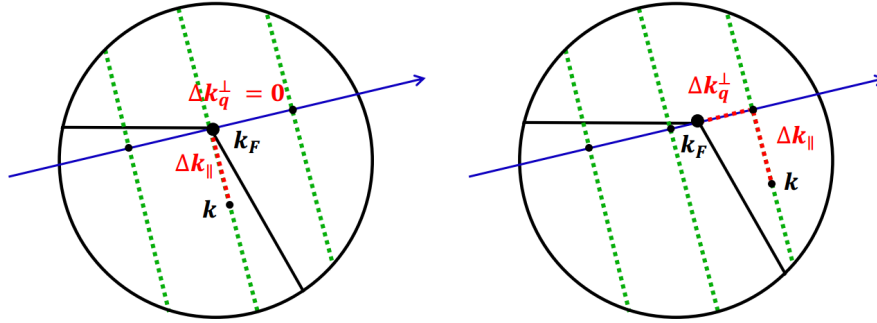
debido a la periodicidad que presenta la exponencial compleja. Al número  $q$  se le denomina **número cuántico azimutal**.

Los valores del número azimutal que pertenecen a la primera zona de Brillouin del nanotubo, verifica que  $q \in [0, N_H - 1]$ . Cada uno de ellos se asocia a una de las líneas azules representadas en la Figura 2.5, donde  $N_H = 26$ , según la ecuación (2.2.7). Esto se debe a que en cada celda unidad del nanotubo hay  $N_H$  hexágonos y las dimensiones en los espacios directo y recíproco para todo material, son inversamente proporcionales [34]. El diagrama de bandas de los nanotubos se

construye como un plegamiento de las energías asociadas a cada una de las líneas azules de la 1ZB en la zona de máxima simetría del nanotubo. Al producirse  $N_H$  plegamientos, el número de bandas se corresponde, salvo degeneración, con  $2N_H$ .

### 2.3.1 Nanotubos metálicos y semiconductores

El siguiente paso consiste en establecer una clasificación de los nanotubos según su naturaleza metálica o semiconductora. Se habla de semiconductora y no aislante, puesto que la mayoría de los nanotubos que se producen en el laboratorio, presentan un valor del gap que abarcan hasta unos pocos electronvoltios y por tanto presenten propiedades características de los materiales semiconductores.



**Figura 2.6:** Descripción de los estados  $\vec{k}$  permitidos en una vecindad del punto  $K$  del grafeno, que se corresponde con el punto  $\vec{k}_F$  de Fermi, para un nanotubo metálico (izquierda) y un nanotubo semiconductor (derecha). (Basado en la Figura 2 de la referencia [36]).

Partimos (ver Figura 2.6) de un punto  $\vec{k}$  del espacio recíproco, que se encuentra entre dos líneas de puntos compatibles con las condiciones de contorno de un cierto nanotubo de índices  $(n,m)$ . Cada una de las líneas  $\ell_q$  (ver Figura 2.5) se identifica con un valor entero de número cuántico azimutal  $q$ . Se considera ahora el vector  $\vec{k}_F \in [\ell_{q-1}, \ell_q]$ , que se corresponde con  $\vec{k}_F = \vec{k}_K$  en el grafeno, el punto de la zona de máxima simetría donde se encuentran los conos de Dirac. Para que un nanotubo sea metálico, el vector  $\vec{k}_F$  debe ser un punto accesible del sistema (ver Eq. 2.3.3) y por tanto los conos de Dirac deben pertenecer a alguna de las líneas  $\ell_q$ . En caso contrario el nanotubo sería semiconductor.

Para determinar una condición que involucre a parámetros característicos de la geometría de los nanotubos, se considera un punto  $\vec{k}$  del espacio recíproco compatible con las condiciones de contorno ( $\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi q$ ), y el vector que une este punto y  $\vec{k}_F$ . La componente perpendicular se encuentra cuantizada [36] y se corresponde con la proyección del vector que une ambos puntos, con respecto al conjunto de rectas permitidas<sup>2</sup> (ver Figura 2.6).

$$\Delta k_q^\perp = \left| (\vec{k} - \vec{k}_F) \cdot \frac{\vec{C}_h}{|\vec{C}_h|} \right| = \frac{2\pi}{3|\vec{C}_h|} |3q - n + m| \quad (2.3.4)$$

- Si  $n-m = 0 \pmod{3}$ ;  $\vec{k}_F$  pertenece a la recta  $\ell_q$ , que se corresponde con estados permitidos, asociados al número cuántico azimutal  $q$  y por tanto, el nanotubo  $(n,m)$  es **metálico**.
- Si  $n-m \neq 0 \pmod{3}$  ( $n-m = \pm 1 \pmod{3}$ );  $\vec{k}_F$  no es un estado permitido, por lo que el nanotubo  $(n,m)$  es **semiconductor**.

Esta relación indica que, si consideramos que la probabilidad de generar un determinado nanotubo sigue una distribución uniforme, la probabilidad de que este sea metálico es de  $1/3$ , mientras que la probabilidad de que sea semiconductor es de  $2/3$ .

<sup>2</sup>Proyectar en el vector  $\vec{C}_h$  es equivalente a hacerlo sobre el vector  $\vec{K}_1$ , ya que son colineales, y normalizados representan el mismo vector.



Los nanotubos metálicos mantienen los conos de Dirac. Su posición en el segmento  $[-X, X]$  depende de como se realice el plegado de bandas del grafeno en el espacio recíproco del nanotubo, lo que a su vez depende del tipo de nanotubo y de sus propiedades geométricas. Sin embargo, en los nanotubos semiconductores, no hay conos de Dirac y la dispersión en la energía en el mínimo de la banda de valencia y en el máximo de la banda de conducción ya no es lineal, sino que presenta una curvatura no nula.

Los vectores  $\vec{K}_1$  y  $\vec{K}_2$  forman una base del espacio recíproco bidimensional, ya que son ortogonales y por tanto linealmente independientes. Entonces, cualquier punto se puede escribir como una combinación lineal de estos [36],

$$\vec{k} \in [\ell_{q-1}, \ell_q] \implies \vec{k} = k_q^\perp \frac{\vec{K}_1}{|\vec{K}_1|} + k_\parallel \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|}; \quad k_q^\perp \in \left[0, \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|}\right], \quad k_\parallel \in \left[-\frac{\pi}{|\vec{T}|}, \frac{\pi}{|\vec{T}|}\right] \quad (2.3.5)$$

En un entorno de  $\vec{k}_F$  se puede reescribir [36] la relación de dispersión lineal para el grafeno de la siguiente forma (ver eq. 2.1.6).

$$E_q^\pm(\vec{k}) \approx \pm \frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2} \sqrt{k_q^{\perp 2} + k_\parallel^2} \quad (2.3.6)$$

Para nanotubos semiconductores,  $n-m = \pm 1 \bmod 3$ , por lo tanto la expresión anterior únicamente depende de la proyección del vector  $\vec{k}$  en la dirección del vector quiral (eq. 2.3.4), y del número cuántico azimutal.

$$E_q^\pm(k_\parallel) \approx \pm \frac{\sqrt{3}a}{2} \gamma_0 \sqrt{\left(\frac{2\pi}{|\vec{C}_h|}\right)^2 \left(q \pm \frac{1}{3}\right)^2 + k_\parallel^2} \quad (2.3.7)$$

Analizando la expresión anterior es posible ver que el argumento de la raíz cuadrada alcanza un mínimo cuando  $q = 0$  y  $k_\parallel = 0$ , es decir en el punto  $\Gamma$  del espacio recíproco, ver Figura 2.5. Teniendo esto en cuenta, es posible determinar una expresión analítica para el gap entre las bandas de valencia y de conducción [6].

$$E_{q=0}^+(k_\parallel = 0) - E_{q=0}^-(k_\parallel = 0) = \frac{2\pi a \gamma_0}{\sqrt{3}|\vec{C}_h|} = \Delta E_g \quad (2.3.8)$$

Debido a la relación entre el radio del nanotubo y la longitud del vector quiral dada por la ecuación (2.2.2), se tiene que el gap decrece inversamente con el radio del nanotubo, tendiendo a cero, que se corresponde con el caso límite del grafeno (nanotubo de radio infinito).

Para estudiar como será el comportamiento de los electrones en un entorno de los puntos críticos de ambas bandas para nanotubos semiconductores (para metálicos el razonamiento es análogo al del grafeno), se define la masa efectiva mediante la siguiente expresión [6],

$$m^* = \frac{2\pi\hbar}{3|\vec{C}_h|v_F} \quad (2.3.9)$$

la cual es inversamente proporcional al radio del nanotubo y tiende al límite del grafeno (masa equivalente nula) para un valor infinito del radio. Si se considera ahora la expresión de la velocidad de Fermi para el grafeno (eq. 2.1.7), a partir de la ecuación 2.3.7 se obtiene para los nanotubos la siguiente expresión,

$$E_{q=0}^\pm = \pm \sqrt{(m^*v_F^2)^2 + (\hbar k_\parallel v_F)^2} \quad (2.3.10)$$

que tiene la forma de una ecuación de cinemática relativista, considerando como velocidad límite, la velocidad de Fermi (ver eq. 2.1.9).

### 2.3.2 Singularidades de Van-Hove

La **densidad de estados** representa el número de estados accesibles por el sistema por unidad de energía [8]. Se trata de una función univariada  $\rho(E)$ , cuya expresión depende de forma muy notable de la dimensión del material. En el caso unidimensional, la densidad de estados diverge como el

inverso de la raíz cuadrada de la energía ( $1/\sqrt{E}$ ) cerca de los extremos de banda. Estas divergencias se denominan **singularidades de Van Hove (VHSs)** y manifiestan propiedades de confinamiento en las direcciones perpendiculares al eje del tubo [6]. La posición de las singularidades de Van Hove puede derivarse de forma analítica a partir de la relación de dispersión lineal de la energía.

La contribución de cada banda de un nanotubo dado a la densidad total de estados, viene dado por la siguiente expresión,

$$\rho(E) = \frac{2}{L_{\text{BZ}}} \sum_{q \in \mathbb{Z}} \sum_{s=\pm} \int dk \delta(k - k_q) \left| \frac{\partial E^s(k)}{\partial k} \right|^{-1} \quad (2.3.11)$$

donde  $k_q$  representan aquellos puntos del espacio recíproco compatibles con la geometría del nanotubo (líneas verdes Figura 2.5) y  $L_{\text{BZ}}$  es la superficie del espacio recíproco para cada estado permitido, dividido por la distancia entre rectas permitidas permitidas en la primera zona de Brillouin de grafeno (ver Figura 2.5) [6].

$$L_{\text{BZ}} = \frac{N_H |\vec{K}_1| |\vec{K}_2|}{|\vec{K}_1|} = \frac{2\pi N_H}{|\vec{T}|} = \frac{4\pi |\vec{C}_h|}{\sqrt{3}a^2} \quad (2.3.12)$$

El factor 2 proviene de la degeneración del espín [34].

$$\rho(E) = \frac{4}{L_{\text{BZ}}} \sum_{q \in \mathbb{Z}} \sum_{s=\pm} \frac{2}{\sqrt{3}\gamma_0 a} g(E, E_{qs}) = \frac{2a}{\pi \gamma_0 |\vec{C}_h|} \sum_{q \in \mathbb{Z}} \sum_{s=\pm} g(E, E_{qs}) \quad (2.3.13)$$

La densidad de estados para el caso concreto de los nanotubos de carbono, se puede expresar como una combinación de funciones  $g(E, E_{qs})$ , donde  $|E_{qs}|$  proporciona la posición en energías de las singularidades de Van Hove.

$$g(E, E_{qs}) = \begin{cases} 0 & \text{si } |E| < |E_{qs}| \\ \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_{qs}^2}} & \text{si } |E| > |E_{qs}| \\ 1 & \text{si } E_{qs} = 0 \end{cases} \quad (2.3.14)$$

La función  $g(E, E_{qs})$  presenta una divergencia en el punto  $|E| = |E_{qs}|$ , con  $|E_{qs}| \neq 0$ . En un entorno de la energía de Fermi, dichas posiciones vienen dadas por la siguiente expresión [36],

$$|E_{qs}| = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2} \Delta k_q^\perp = |3q - n + m| \left( \frac{\pi \gamma_0 a_{cc}}{|\vec{C}_h|} \right) \quad (2.3.15)$$

La posición y el número de singularidades de Van-Hove, presenta una gran dependencia con el tipo de nanotubo y con su geometría, debido a su relación directa con el diagrama de bandas.

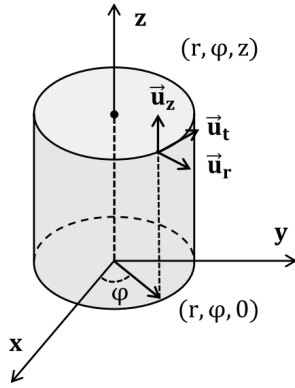
## 2.4 Oscilaciones de Bloch

En el experimento computacional que se va a realizar en este trabajo, se supone que los nanotubos de carbono cuentan con una geometría como la descrita en las secciones anteriores, y una periodicidad perfecta (sin defectos, imperfecciones, etc.). Además se va a trabajar en el cero absoluto de temperaturas, por lo que no se producen efectos derivados del acoplamiento electrón-red o cualquier efecto debido a la intervención de fonones en el modelo [8]. Por tanto, se trata de un cristal perfecto en el que no se produce difusión de electrones, y como todos los átomos son equivalentes por simetría, no se produce acumulación de carga en ningún punto. Bajo estas condiciones, la corriente de un sistema de muchos electrones bajo un campo eléctrico constante  $\vec{E}$  es oscilatoria, con frecuencia [37],

$$\omega_B = \frac{eE|\vec{T}|}{\hbar} \quad (2.4.1)$$

donde  $|\vec{T}|$  se corresponde con el tamaño de la celda unidad del nanotubo. Este comportamiento periódico se conoce en la literatura como oscilaciones de Bloch y tiene como origen el potencial lineal asociado al campo eléctrico aplicado [8].

## 2.5 Corriente local. Campo magnético y autoinducción.



**Figura 2.7:** Coordenadas cilíndricas utilizadas para describir la geometría de los nanotubos.

Uno de los principales objetivos del trabajo consiste en estudiar la dependencia que experimenta la corriente localizada en cada átomo del nanotubo, con su radio y su quiralidad, que se corresponden con los dos parámetros más característicos de su geometría. Para ello se va a trabajar con un sistema de coordenadas cilíndricas descrito por la base  $(\vec{u}_z, \vec{u}_r, \vec{u}_t)$ , tal y como se muestra en el esquema de la Figura 2.7.

El vector  $\vec{u}_z$ , se corresponde con el vector de la base canónica de  $\mathbb{R}^3$  paralelo al eje del nanotubo. Los vectores unitarios en las componentes radial y tangencial son los siguientes, descritos como combinación lineal de los vectores de la base canónica.

$$\vec{u}_r = \cos \varphi \vec{u}_x + \sin \varphi \vec{u}_y$$

$$\vec{u}_t = -\sin \varphi \vec{u}_x + \cos \varphi \vec{u}_y$$

En la simulación se va a aplicar un campo eléctrico uniforme en la dirección del eje del nanotubo.

$$\vec{E} = E_0 \vec{u}_z \quad (2.5.1)$$

El campo genera una densidad de corriente local  $\vec{J}$ . Se va a realizar una descomposición en componentes longitudinal, radial y tangencial, como se muestra a continuación.

$$\vec{J} = J_{\text{long}} \vec{u}_z + J_{\text{rad}} \vec{u}_r + J_{\text{tang}} \vec{u}_t \quad (2.5.2)$$

A su vez la contribución neta del conjunto de átomos del nanotubo, genera un campo magnético en el interior, que se puede modelizar en primera aproximación, por el campo magnético inducido en un solenoide infinito [23]. La expresión general del campo magnético inducido en el interior del solenoide es la siguiente,

$$B = \mu_0 n_0 I_{\text{tang}} \quad (2.5.3)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética en el vacío y  $n_0$  representa la densidad de espiras por unidad de longitud en la dirección del eje del nanotubo.

Se considera un cierto átomo y la sección transversal del nanotubo que lo contiene. Visto en el plano del grafeno esto se corresponde con una disposición como la indicada en el esquema de la izquierda de la Figura 2.8, donde el origen del vector quiral que da lugar al plegamiento, se dispone en el átomo a considerar. Tal y como se muestra en el dibujo, el átomo cuenta con tres direcciones, señaladas en rojo, a través de las cuales se produce transporte de carga. Dichas direcciones se corresponden con los enlaces químicos del material y forman ángulos  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  y  $\theta_3$  (dependientes del ángulo quiral) con el eje del nanotubo.

$$\theta_1 = 60^\circ + \theta; \quad \theta_2 = 60^\circ - \theta; \quad \theta_3 = \theta; \quad \theta \in [0, 60^\circ] \quad \text{por argumentos de simetría} \quad (2.5.4)$$

La corriente que genera el campo magnético se corresponde con la componente neta tangencial, y por tanto con la proyección de las corrientes  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  en la dirección del vector quiral.

$$B = \mu_0 n_0 (I_1 \sin \theta_1 - I_2 \sin \theta_2 + I_3 \sin \theta_3) \quad (2.5.5)$$

según como sea la contribución de cada una de las proyecciones anteriores, el sentido de la corriente tangencial será horario o antihorario.

Si se considera que cada celda unidad del nanotubo representa una espira del solenoide, entonces la densidad  $n_0$  se puede escribir en función de los índices (n,m) que caracterizan al nanotubo y del parámetro de malla de la red de grafeno a través de la siguiente expresión.

$$n_0 = \frac{1}{|\vec{T}|} = \frac{N_R}{\sqrt{3}a\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (2.5.6)$$

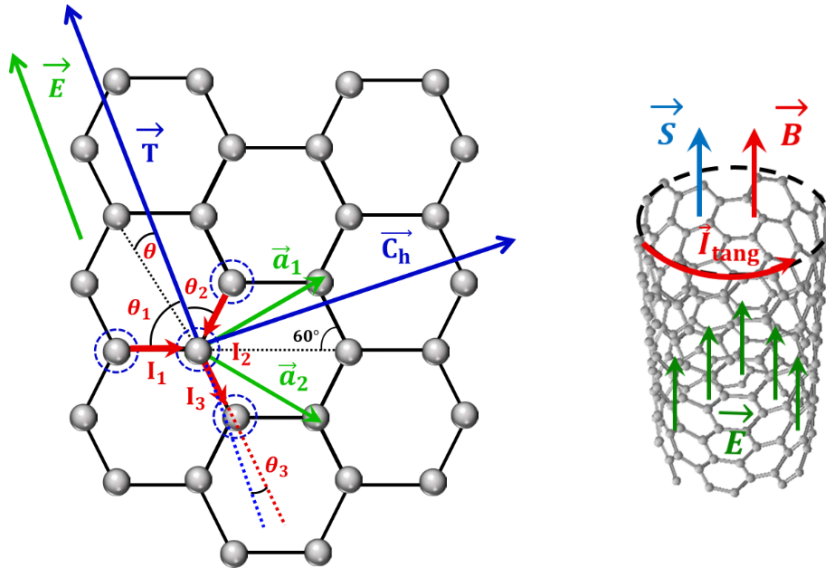
El transporte de carga en el seno de un campo magnético generado por una corriente variable en el tiempo (oscilaciones de Bloch), da lugar a un flujo magnético variable, que genera a su vez una autoinducción en el nanotubo que vienen determinada por la siguiente expresión,

$$L = \frac{\Phi}{I_{\text{long}}} \quad (2.5.7)$$

Por la ley de Lenz del electromagnetismo clásico, se tiene que el flujo que atraviesa una superficie se relaciona con la sección de esta y el campo magnético que la genera a través de la siguiente expresión [38].

$$\Phi = \vec{B} \cdot \vec{S} = BS \cos \theta_{BS} = \pm BS \quad (2.5.8)$$

donde  $\theta_{BS}$  es el ángulo que forman el vector normal a la sección transversal del nanotubo y el campo magnético generado por la componente tangencial de la corriente, ver Figura 2.8. Por la regla de la mano derecha ambos vectores son o bien paralelos, en cuyo caso  $\theta_{BS} = 0^\circ$  o bien antiparalelos, en cuyo caso  $\theta_{BS} = 180^\circ$ , según sea el sentido de la corriente tangencial en sentido horario o antihorario, lo cual depende de la quiralidad del nanotubo.



**Figura 2.8:** Izq: Generación de corriente tangencial en un nanotubo de índices (n,m) con  $n > m$ , debido al transporte de carga a través de los enlaces químicos del material. El vector quiral  $\vec{C}_h$  tiene sentido antihorario. Dcha: Representación del campo eléctrico aplicado sobre el nanotubo (verde), el vector normal a la sección transversal del nanotubo (azul), la corriente tangencial neta y el campo magnético inducido por esta (rojo).

A partir de las ecuaciones 2.5.7 y 2.5.8, se obtiene la siguiente expresión para la autoinducción.

$$L = \pm \mu_0 n_0 S \left( \frac{I_{\text{tang}}}{I_{\text{long}}} \right) \quad (2.5.9)$$

La sección transversal del nanotubo considerada circular, tiene por área,

$$S = \pi R^2 = \frac{a^2}{4\pi} (n^2 + nm + m^2) \quad (2.5.10)$$

Por lo que finalmente la autoinducción magnética responde a la siguiente expresión, en función de la permitividad magnética del vacío, el parámetro de mallas de la red de grafeno, los índices que caracterizan al nanotubo y el cociente entre las corrientes netas tangencial y longitudinal.

$$L = \pm \frac{\mu_0 N_R a}{4\sqrt{3}\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \left( \frac{I_{\text{tang}}}{I_{\text{long}}} \right) \quad (2.5.11)$$

# Capítulo 3

## Métodos computacionales

### 3.1 Métodos de primeros principios

Durante las últimas décadas la modelización computacional se ha convertido en una herramienta básica en física de la materia condensada. Los denominados métodos de primeros principios han permitido profundizar en el conocimiento de la naturaleza y propiedades de una amplia variedad de materiales. Sin más información experimental que las constantes elementales de la naturaleza, la resolución de las ecuaciones derivadas de las leyes fundamentales de la mecánica cuántica, apoyada en la computación numérica, permite hacer predicciones aisladas completamente de los experimentos. Por tanto, la modelización computacional en física de la materia condensada constituye un puente que conecta la teoría y los experimentos, del fenómeno que se desea estudiar.

En este capítulo se va a realizar una descripción de los métodos de primeros principios, analizando principales aproximaciones y limitaciones, prestando especial atención en la Teoría Funcional de la Densidad como caso particular. Después, se presentarán los métodos de segundos principios de la Teoría Funcional de la Densidad como una extensión de estos últimos, que permiten aumentar el tamaño de los sistemas a estudiar y analizar de forma más eficiente en condiciones que se salen del estado de equilibrio. Finalmente se va a plantear un modelo para el grafeno y los nanotubos de carbono que será implementado en el código que permite obtener los resultados que se describen en el capítulo 4.

#### 3.1.1 Hamiltoniano

En este trabajo se va a tratar el estudio de sólidos cristalinos entendidos como sistemas compuestos de átomos, formados por electrones y núcleos. Las interacciones entre dichos elementos se recogen en el Hamiltoniano del sistema, cuya resolución es el objetivo principal de los métodos computacionales. Este operador tiene en cuenta las contribuciones de la energía cinética de electrones y los núcleos de los átomos del sistema ( $\hat{T}_e$ ,  $\hat{T}_n$ ); la interacción coulombiana electrón-electrón ( $\hat{V}_{ee}$ ), núcleo-núcleo ( $\hat{V}_{nn}$ ) y electrón-núcleo ( $\hat{V}_{en}$ ), donde las dos primeras son repulsivas y la última es atractiva. Estas contribuciones a la energía se deben a los elementos internos del sistema. También se puede considerar el potencial asociado a la interacción con un campo externo ( $\hat{V}_{\text{ext}}$ ) [39, 40].

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (3.1.1)$$

En los problemas de física del estado sólido no se tienen en cuenta efectos nucleares y la contribución de la interacción gravitatoria se considera despreciable frente a las interacciones coulombianas, de ahí que no se encuentren representados en el Hamiltoniano.

Dado un sistema formado por  $N$  electrones y  $M$  núcleos, la posición de los núcleos se denotará por  $\vec{R}$ , mientras que la de los electrones se denotará por  $\vec{r}$ . Para referirnos a los electrones se va a utilizar un símbolo del alfabeto latino (a, b, c, etc.), mientras que para los núcleos se utilizan símbolos del alfabeto griego ( $\alpha, \beta, \gamma$ , etc.). Por tanto  $\{\vec{R}\} = \{\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \vec{R}_\gamma, \text{etc.}\}$ ,  $\{\vec{r}\} = \{\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c, \text{etc.}\}$ .

La energía cinética electrónica (no relativista) se escribe en función del cuadrado del operador momento lineal de cada uno de los electrones. Análogamente se obtiene la expresión de la energía cinética de los núcleos [39, 40].

$$\hat{T}_e = \sum_a \frac{\hat{p}_a^2}{2m_e} = - \sum_a \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_a^2; \quad \hat{T}_n = \sum_\alpha \frac{\hat{P}_\alpha^2}{2M_\alpha} = - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (3.1.2)$$

Todas las interacciones electrostáticas tienen la forma típica de una interacción coulombiana; inversamente proporcional a la distancia entre las partículas que interactúan, y directamente proporcional a la carga de las mismas.

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{ab} \frac{e^2}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}; \quad \hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}; \quad \hat{V}_{en} = - \sum_{\alpha a} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_a|} \quad (3.1.3)$$

En lo sucesivo se va a considerar que las magnitudes descritas se encuentran en unidades naturales ( $e = \hbar = m_e = 1$ ). Por tanto, la expresión matemática del operador Hamiltoniano del sistema es la siguiente:

$$\hat{H} = - \sum_a \frac{1}{2} \vec{\nabla}_a^2 - \sum_\alpha \frac{1}{2M_\alpha} \vec{\nabla}_\alpha^2 - \sum_{\alpha a} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_a|} + \sum_{\alpha\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \sum_{ab} \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (3.1.4)$$

### 3.1.2 Ec. Schrödinger dependiente del tiempo vs independiente.

La solución general del Hamiltoniano anterior se corresponde con la función de onda total  $\tilde{\Psi}_T$ , que depende (al igual que el propio Hamiltoniano), tanto del tiempo como de las coordenadas electrónicas y nucleares, que describen la posición de los distintos elementos del sistema.

Si la velocidad de las partículas es mucho menor que la velocidad de la luz en el vacío ( $v \ll c$ ), la ecuación que nos proporciona la solución anterior se corresponde con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

$$-i \frac{d\tilde{\Psi}_T}{dt} = \hat{H} \tilde{\Psi}_T \quad (3.1.5)$$

Cuando no hay dependencia temporal explícita en el Hamiltoniano, la función de onda del sistema se puede separar en el producto de dos funciones que recogen la dependencia espacial y la temporal de forma independiente [39, 40].

$$\hat{H}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}, t) = \hat{H}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \implies \tilde{\Psi}_T(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}, t) = \tilde{\Psi}_A(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \Phi_A(t) \quad (3.1.6)$$

donde  $\tilde{\Psi}_A$  se corresponde con el A-ésimo autoestado del sistema. Si se sustituye esta expresión en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y se agrupan los términos espaciales y temporales, se obtiene la siguiente expresión.

$$i \frac{1}{\Phi_A} \frac{d\Phi_A}{dt} = \frac{\hat{H} \tilde{\Psi}_A}{\tilde{\Psi}_A} \quad (3.1.7)$$

Para que la igualdad anterior tenga solución genérica, ambos términos deben ser iguales a una constante  $E_A$ , que se corresponde con la energía del sistema en el estado A.

La resolución de la parte temporal de la igualdad es inmediata.

$$i\hbar \frac{d\Phi_A}{dt} = E_A \Phi_A(t) \implies \Phi_A = e^{-iE_A t} \quad (3.1.8)$$

Por otro lado la parte espacial, se corresponde con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Esta ecuación de valores propios proporciona los estados estacionarios del sistema, aquellos que tienen función de densidad electrónica constante, entre ellos destaca el estado fundamental, para el cual la energía total es mínima.

$$\hat{H}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \tilde{\Psi}_A(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = E_A \tilde{\Psi}_A(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (3.1.9)$$

La resolución de la parte espacial de la ecuación de valores propios del Hamiltoniano es en general compleja y por tanto necesita de una serie de aproximaciones y técnicas específicas que se desarrollarán a continuación.

Para la mayoría de los sistemas estudiados en el ámbito de la física de la materia condensada, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3.1.9) no tiene solución analítica, debido a la presencia en la expresión del Hamiltoniano, de términos cruzados que involucran a las posiciones de varias partículas simultáneamente, lo que implica que su movimiento está correlacionado [39, 40].

Esto hace que se necesite establecer ciertas aproximaciones para conseguir que el problema se vuelva resoluble: *Aproximación adiabática y aproximación de electrones independientes.*

### 3.1.3 Aproximación adiabática.

El primer paso consiste en desacoplar el movimiento de los electrones y de los núcleos. Teniendo en cuenta que la masa de los núcleos es mucho mayor que la de los electrones, es posible asumir que la velocidad de los primeros será considerablemente inferior. Esto permite tratar el movimiento de ambos como si fuesen independientes. Para ello se divide el Hamiltoniano en dos partes: la energía cinética nuclear y el Hamiltoniano electrónico.

$$\hat{H}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \hat{T}_n(\{\vec{R}\}) + \hat{H}_{\text{el}}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (3.1.10)$$

donde el Hamiltoniano electrónico se define como [39, 40],

$$\hat{H}_{\text{el}}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = \hat{T}_e(\{\vec{r}\}) + \hat{V}_{ee}(\{\vec{r}\}) + \hat{V}_{nn}(\{\vec{R}\}) + \hat{V}_{en}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \quad (3.1.11)$$

Sin pérdida de generalidad, podemos suponer que la expresión de la función de onda asociada al estado estacionario A, se puede descomponer en una función nuclear  $F_A(\{\vec{R}\})$ , independiente de las posiciones de los electrones, y una función electrónica  $\Psi_A(\{\vec{r}\})$ , que si depende de las posiciones de los electrones y para la cual las posiciones de los núcleos, constituyen una familia de parámetros libres.

$$\tilde{\Psi}_A(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = F_A(\{\vec{R}\}) \Psi_A(\{\vec{r}\}) \quad (3.1.12)$$

Esta descomposición permite desacoplar la ecuación de Schrödinger estacionaria, dando lugar a dos ecuaciones que se resolverán de forma independiente.

$$\hat{H} \tilde{\Psi}_A = E_A \tilde{\Psi}_A \implies [\hat{T}_n + \hat{H}_{\text{el}}] F_A \Psi_A = E_A (F_A \Psi_A) \quad (3.1.13)$$

La primera de ellas se corresponde con la ecuación de valores propios del Hamiltoniano electrónico, que nos proporciona los estados estacionarios de dicho operador como solución de una ecuación diferencial que tiene como variables únicamente las coordenadas electrónicas, mientras que la dependencia con las coordenadas nucleares es únicamente paramétrica.

$$\hat{H}_{\text{el}}(\{\vec{r}\}) \Psi_A(\{\vec{r}\}) = \tilde{E}_A(\{\vec{R}\}) \Psi_A(\{\vec{r}\}) \quad (3.1.14)$$

Tanto las autofunciones que se obtiene como solución a la ecuación anterior, como el autovalor  $\tilde{E}_A(\{\vec{R}\})$  dependen paramétricamente de las coordenadas nucleares. Reescribiendo la ecuación (3.1.13) en función de la ecuación (3.1.14), se obtiene la siguiente expresión.

$$[\hat{T}_n(\{\vec{r}\}) + \tilde{E}_A(\{\vec{R}\})] \Psi_A(\{\vec{r}\}) F_A(\{\vec{R}\}) = E_A \Psi_A(\{\vec{r}\}) F_A(\{\vec{R}\}) \quad (3.1.15)$$

Para desacoplar las partes electrónica y nuclear de la ecuación anterior, se hace uso de la **aproximación de Born-Oppenheimer o aproximación adiabática**, que consiste en despreciar el efecto del operador momento asociado a los núcleos, sobre las funciones de onda electrónicas. Esto matemáticamente se traduce en que la laplaciana en coordenadas nucleares, aplicada sobre la función de onda electrónica, es aproximadamente cero [39, 40].

$$\vec{\nabla}_\alpha \Psi_A \approx 0 \quad (3.1.16)$$

Esta aproximación se justifica teniendo en cuenta los órdenes de magnitud de las masas de electrones y núcleos ( $m_e$  aprox. 1838 veces menor que  $m_p$ ). El hecho de que los electrones sean partículas mucho más ligeras que los núcleos, hace que el movimiento de estos sea despreciable frente al de los electrones.

Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, multiplicando por la izquierda la ecuación (3.1.15) por un autoestado dual del operador Hamiltoniano electrónico  $\Psi_B^*$ , integrando la expresión que se



obtiene sobre todo el volumen del espacio real y despreciando la cinemática nuclear (3.1.16), la parte nuclear se puede reescribir como una ecuación de valores propios que únicamente depende de las coordenadas nucleares.

$$\left[ \hat{T}_n(\{\vec{R}\}) + \tilde{E}_A(\{\vec{R}\}) \right] F_A(\{\vec{R}\}) = E_A F_A(\{\vec{R}\}) \quad (3.1.17)$$

donde  $\tilde{E}_A(\{\vec{R}\})$  representa el potencial al que se ven sometidos los núcleos del sistema a consecuencia de la interacción con los electrones. Para cada estado del sistema A, variando la posición de los núcleos  $\vec{R}$ , se obtiene una superficie equipotencial asociada a  $\tilde{E}_A(\{\vec{R}\})$ , que se denomina *Superficie de Energía Potencial Adiabática* (APES). Dichas superficies son independientes cuando se trabaja bajo la aproximación adiabática. Es importante tener en cuenta que el operador diabático acopla los diferentes APES, por lo que de no anularse, deberíamos resolver un conjunto muy complicado de ecuaciones electrónicas y nucleares acopladas. Esto hace que la aproximación no pueda aplicarse cuando hay estados electrónicos para los cuales sus APES están muy próximas entre si, y la correlación entre ellos no es despreciable [39, 40].

Sin embargo, la aproximación adiabática es una herramienta fundamental en primeros principios, pues permite obtener los estados estacionarios del sistema resolviendo dos ecuaciones diferenciales desacopladas: Una ecuación electrónica, donde se consideran fijas las posiciones de los núcleos y una ecuación nuclear correspondiente a la vibración de los núcleos.

### 3.1.4 Hamiltoniano electrónico.

El siguiente paso consiste en encontrar la solución de la ecuación (3.1.14). Debido a la presencia términos cruzados en las posiciones de los electrones (términos de repulsión electrónica,  $\frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|}$ ) en el Hamiltoniano electrónico (ver ecuaciones (3.1.3) y (3.1.11), el problema es irresoluble en general, y únicamente cuenta con solución analítica en sistemas con un único electrón. Para solventar este problema se necesita realizar nuevas aproximaciones basadas principalmente en teorías perturbativas o en métodos variacionales. Las teorías perturbativas consisten en estudiar el Hamiltoniano  $\hat{H}$  como una pequeña modificación de un Hamiltoniano  $\hat{H}_0$  conocido. La presencia de los términos de repulsión electrónica hace que en este caso, el uso de estas técnicas no sea conveniente, por lo que se recurre a los métodos variacionales.

Mediante la **aproximación a un electrón o de electrones independientes** se aproxima la función de onda electrónica asociada a un determinado estado del sistema, por una combinación de  $N$  funciones de onda independientes, cada una de ellas asociada a un electrón y por tanto independientes de las coordenadas espaciales de los demás. La forma de dichas funciones se optimiza mediante un proceso variacional en el que se van calculando de forma progresiva cotas superiores para la energía del autoestado ( $E_{\text{aprox}} = \langle \Psi_{\text{aprox}} | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_{\text{aprox}} \rangle \geq E_{\text{real}}$ ), hasta alcanzar un mínimo, que se corresponde con la mejor aproximación que es capaz de darnos el método [39, 40].

#### 3.1.4.1 Hartree-Fock.

La primera aproximación de estas características fue llevada a cabo por Hartree (1928), en la que la función de onda electrónica asociada al estado fundamental, se escribe como producto de orbitales, es decir funciones de onda asociadas a un único electrón.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (3.1.18)$$

Aunque esto simplificaba de forma considerable la resolución del problema, no era capaz de reproducir el principio de exclusión de Pauli, ya que la función de onda  $\Psi$  no es antisimétrica bajo la permutación de las posiciones de dos electrónicas ( $\vec{r}_i \leftrightarrow \vec{r}_j$ ), como debe verificarse para cualquier partícula fermiónica. Para solventar este problema, se introduce el denominado *determinante de*



Slater, en la aproximación de Hartree, para pasar a la denominada aproximación de Hartree-Fock.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.1.19)$$

constituido por orbitales ortogonales dependientes del espín, cada uno de ellos producto de una función espacial  $\phi_i$  y una función de espín  $\chi_i$ , de forma que  $\psi_i = \phi_i \chi_i$ . Las funciones de onda de cada electrón se tratan como si fuesen independientes.

La aproximación de Hartree se corresponde con el producto de los elementos de la diagonal del determinante de Slater asociado a la aproximación de Hartree-Fock.

La distribución de orbitales en el determinante de Slater impide que haya dos electrones en el mismo estado cuántico, pues esto se traduciría en que dos filas iguales, por lo que el determinante se anularía y por consiguiente la función de onda del estado cuántico. La aproximación de Hartree-Fock consiste en asumir que la función de onda asociada al estado fundamental, se puede construir en función de un único determinante de Slater.

Aplicando el Hamiltoniano electrónico exacto a la función de onda de la expresión (3.1.19), se puede obtener la energía de configuración del sistema para el estado fundamental [39, 40].

$$E_{\text{conf}}(\text{HF}) = \sum_a h_a + \frac{1}{2} \sum_{ab} (J_{ab} - K_{ab}) + V_{nn}; \quad h_a = \langle \psi_a | \hat{h}_a | \psi_a \rangle \quad (3.1.20)$$

El operador  $\hat{h}_a$ , describe el movimiento del electrón  $a$ , como consecuencia del campo creado por todos los núcleos.

$$\hat{h}_a = - \sum_a \frac{1}{2} \vec{\nabla}_a^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_a|} \quad (3.1.21)$$

El término  $J_{ab}$  es la energía de repulsión electrónica clásica, y  $K_{ab}$  es la energía de intercambio, de origen puramente cuántico debido a la indistinguibilidad de los electrones.

$$J_{ab} = \int |\psi_a|^2 d^3r_a \int |\psi_b|^2 \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} d^3r_b; \quad K_{ab} = \int \psi_a^* \psi_b d^3r_a \int \psi_a^* \psi_b \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} d^3r_b \quad (3.1.22)$$

Cabe destacar que  $J_{ab} \gg K_{ab}$  con  $a \neq b$  y  $J_{aa} = K_{aa}$ , por lo que en la expresión de la energía de configuración, no aparecen términos de autointeracción. Esta aproximación desprecia la correlación existente entre electrones e incluye la repulsión electrón-electrón como un efecto promedio [39, 40].

Aplicando el *principio variacional* se obtienen una familia de funciones de onda a un electrón correspondientes al estado fundamental del sistema. Minimizando la energía de configuración con respecto a la forma de los orbitales escogidos para desarrollar el determinante de Slater.

$$\frac{\delta E_{\text{conf}}}{\delta \psi_a} = 0 \quad \forall \psi_a \quad (3.1.23)$$

A partir del sistema de ecuaciones anterior se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock,

$$\hat{F}_a \psi_a = \varepsilon_a \psi_a; \quad \hat{F}_a = \hat{h}_a + \sum_b (\hat{J}_{ab} - \hat{K}_{ab}) \quad (3.1.24)$$

donde  $\hat{F}_a$  se denomina operador de Fock y  $\varepsilon_a$  se corresponde con la energía a un electrón. Toda familia de orbitales atómicos que verifiquen una ecuación de autovalores para el operador de Fock, se denominan *orbitales de campo autoconsistente* (SCF). El proceso a seguir es iterativo y convergente. Se comienza realizando una estimación de los orbitales  $\psi_a$ . Después se resuelven las ecuaciones 3.1.24. Si difieren de las estimaciones iniciales, tomando los orbitales obtenidos en el paso anterior como condiciones iniciales, se vuelve a aplicar el principio variacional. Al variar las condiciones iniciales, el método puede converger a diferentes mínimos locales del sistema de ecuaciones (3.1.23),

dando lugar a diferente configuración de orbitales. El proceso termina cuando la diferencia entre los orbitales entre un paso y el anterior es inferior a una cierta tolerancia. Cuando esto ocurre la energía a un electrón se corresponde con los autovalores de las ecuaciones (3.1.24) y la energía total del sistema a la suma de todas ellas [39, 40].

Teniendo en cuenta que el método de Hartree-Fock es una aproximación que desprecia la energía de correlación electrónica, el error cometido con respecto a la energía real se corresponde con dicha energía de correlación.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{real}} - E_{\text{conf}}(\text{HF}) \quad (3.1.25)$$

La aproximación de Hartree-Fock se puede entender como el término a más bajo orden de una expansión perturbativa de la función de onda del sistema.

$$\Psi = c_0 \Psi_{\text{HF}} + c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots ; \quad |c_0|^2 \gg |c_i|^2 \quad (3.1.26)$$

La sucesión anterior es convergente, y se obtiene como combinación lineal de determinantes de Slater asociados a distintas configuraciones de orbitales autoconsistentes, compatibles con la geometría del sistema que representan los estados excitados del mismo [40].

Los algoritmos que permiten resolver las ecuaciones de Hartree-Fock presentan una complejidad computacional muy alta, al tratarse de métodos variacionales con respecto a  $N$  funciones de onda cada una de ellas de tres dimensiones (cuatro si se tiene en cuenta el spin del electrón). Esto hace que cuando se trabaja con sólidos cristalinos, esta forma de abordar el problema de resolución de la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano electrónico sea intratable. Una alternativa para abordar el problema, es la Teoría Funcional de la Densidad.

### 3.1.4.2 DFT (*Density functional theory*).

La Teoría Funcional de la Densidad es un método variacional para resolver la ecuación diferencial multielectrónica (eq. 3.1.14) que se basa en minimizar la energía de correlación del sistema con respecto a la densidad electrónica, para estudiar el estado fundamental del sistema.

La densidad electrónica viene determinada por la integración con respecto a  $N-1$  variables electrónicas de la norma cuadrado de la función de onda electrónica, por lo que solo depende de tres coordenadas y es independiente del número de electrones.

$$n(\vec{r}) = \prod_{i=2}^N \int d^3r_i |\Psi(\{\vec{r}\})|^2 \quad (3.1.27)$$

Esto garantiza una disminución de la complejidad de los cálculos necesarios para incluir la contribución de la correlación electrónica en el cálculo de la energía, con respecto a aquellos modelos que extienden la aproximación de Hartree-Fock utilizando la función de onda multielectrónica, como objeto principal de estudio.

El formalismo teórico de DFT fue desarrollado por P. Hohenberg, W. Kohn y L. Sham a mediados de la década de los 60. La teoría fue ganando popularidad durante los años 70, frente a los métodos de extensión de Hartree-Fock y desde de los años 90, ya como una teoría madura y con rigor, se corresponde con la técnica más utilizada para los cálculos de primeros principios [24].

La diferencia fundamental entre la Teoría Funcional de la Densidad y los métodos variacionales para resolver la ecuación de valores propios para el Hamiltoniano electrónico, entre los que destaca Hartree-Fock, radica en cual es el objeto de la aproximación por parte del método. En el caso de Hartree-Fock la aproximación se realiza para la función de onda, mientras que el Hamiltoniano electrónico es exacto. Por otro lado, en DFT se realiza una aproximación del Hamiltoniano electrónico y se trabaja con la función de onda exacta, por medio de la densidad electrónica del sistema.

La teoría funcional de la densidad se fundamenta en el hecho de que la energía asociada al estado fundamental del sistema está completamente determinada por la densidad electrónica. Este hecho

fue probado por Hohenberg y Kohn en 1964, mediante dos teoremas que fundamentan las bases teóricas del modelo de DFT [41].

**Primer teorema de Hohenberg-Kohn.** *Para cualquier sistema electrónico, sometido a un potencial externo  $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ , dicho potencial es determinado inequívocamente, salvo multiplicación por una constante, por la densidad electrónica del estado fundamental  $n_0(\vec{r})$ .*

Por tanto el primer teorema de Hohenberg-Kohn demuestra que la densidad de electrones determina unívocamente el operador Hamiltoniano y, por lo tanto, todas las propiedades del sistema. Recíprocamente si se conoce el potencial externo, resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo se puede conocer la densidad electrónica del sistema, por medio de la función de onda multieletrónica del sistema.

Cabe destacar que en el teorema anterior se entiende por potencial externo, cualquier interacción que involucre a los electrones y que no es creada por ellos. Esto incluye el potencial de interacción electrón-núcleo  $V_{en}$ , núcleo-núcleo  $V_{nn}$  y los posibles potenciales debidos a campos externos al material  $V_{\text{ext}}$ , que aparecen en el Hamiltoniano electrónico (ver eq: 3.1.11).

$$v_{\text{ext}}(\vec{r}) = V_{en} + V_{nn} + V_{\text{ext}} \quad (3.1.28)$$

La relación existente entre la densidad electrónica del estado fundamental y el potencial externo, se puede extender mediante el segundo teorema de Hohenberg-Kohn, que plantea la energía del sistema, como un funcional de la densidad electrónica.

**Segundo teorema de Hohenberg-Kohn.** *Dado un funcional de la energía  $E[n(\vec{r})]$  definido en términos de la densidad electrónica, válido para cualquier potencial externo  $v_{\text{ext}}(\vec{r})$ , verificando que  $E[n(\vec{r})] \geq E_0$ , alcanza el mínimo global para la energía del estado fundamental del sistema. Además se verifica que la densidad correspondiente a dicho mínimo en la expresión del funcional, se corresponde con la densidad electrónica del estado fundamental.*

$$E[n(\vec{r})] = E_0 \iff n(\vec{r}) = n_0(\vec{r})$$

La expresión del funcional asociado a la energía es la siguiente.

$$E_{\text{DFT}}[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) v_{\text{ext}}(\vec{r}) d^3r \quad (3.1.29)$$

El primer sumando es un funcional que contiene la energía cinética de los electrones, las interacciones electrón-electrón incluida en el término de Hartree y la energía de intercambio y correlación. Es universal, sin embargo no conocemos la forma explícita que debe tener dicho funcional. Por otro lado el segundo sumando depende de la geometría del sistema y del potencial externo al que se ve sometido [24].

Por tanto, el segundo teorema de Hohenberg-Kohn establece a la Teoría Funcional de la Densidad como un método variacional para calcular el estado fundamental por medio de optimizar el funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica de forma recursiva hasta alcanzar un mínimo global [39].

**Método de Kohn-Sham.** Los teoremas de Hohenberg-Kohn constituyen la base de la teoría funcional de la densidad y proporcionan argumentos teóricos sólidos que permiten establecer la densidad electrónica del sistema como fuente de información directa de las propiedades del mismo. Sin embargo, no garantizan un procedimiento práctico para el cálculo del funcional  $F[n(\vec{r})]$  de la ecuación (3.1.29).

Para solucionar este problema se desarrolló el método de Kohn-Sham (1965) [42], donde se considera un sistema formado por electrones no interactuantes, sometidos a un potencial promedio  $v_{\text{ext}}$ , que presentan la misma densidad electrónica y la misma energía que el estado fundamental que el sistema electrónico real. Al tratarse de electrones independientes se puede aplicar un modelo de orbitales independientes  $\psi_a^{KS}$  análogo al utilizado en la aproximación de Hartree-Fock [39, 40].

Para ello se plantea la siguiente descomposición del funcional presente en la expresión de la energía de DFT que viene dada por la ecuación (3.1.29).

$$F_{KS}[n(\vec{r})] = T_{NI}[n(\vec{r})] + J_{NI}[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (3.1.30)$$

donde  $T_{NI}$  y  $J_{NI}$  se corresponde con los términos del Hamiltoniano del sistema de electrones no interactuantes asociados a la energía cinética y la repulsión coulombiana respectivamente.

$$T_{NI} = -\frac{1}{2} \sum_a \int d^3r (\psi_a^{KS})^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_a^{KS}(\vec{r}); \quad J_{NI} = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \left( \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \quad (3.1.31)$$

El término  $E_{xc}$  se corresponde con la energía de intercambio y correlación, donde se ha incluido la diferencia en la energía cinética del sistema real, con respecto al sistema auxiliar y el término  $K$  del potencial de Hartree (ver ecuación 3.1.22) [39].

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = (T[n(\vec{r})] - T_{NI}[n(\vec{r})]) - (E_{ee}[n(\vec{r})] - J_{NI}[n(\vec{r})]) \quad (3.1.32)$$

El método de Kohn-Sham consiste en considerar que las energías cinéticas entre el sistema real y el no interactuante son muy próximas ( $T[n(\vec{r})] - T_{NI}[n(\vec{r})] \approx 0$ ) y en aplicar el principio variacional.

Si en el término de energía cinética domina la contribución no interactiva, y la repulsión electrón-electrón se debe mayoritariamente al término de Hartree, la energía de intercambio y correlación será una cantidad pequeña que se puede aproximar para obtener resultados globales muy precisos. Esto da lugar a un problema equivalente a Hartree-Fock, pero con la salvedad de que las interacciones del sistema se encuentran apantalladas por una contribución de intercambio y correlación, que se recoge en el potencial efectivo de Kohn-Sham  $v_{\text{eff}}$ . Las ecuaciones a un electrón de Kohn-Sham son análogas a las de Hartree-Fock (ver eq. 3.1.24), sustituyendo el operador de Hartree, por el operador Hamiltoniano de Kohn-Sham  $\hat{h}_{KS}$ .

$$\hat{h}_{KS} \psi_a^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_a \psi_a^{KS}(\vec{r}); \quad \hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \quad (3.1.33)$$

Formalmente, el potencial de Kohn-Sham se define como la siguiente derivada funcional [39].

$$v_{\text{eff}}(\vec{r}) = \frac{\delta J_{NI}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) = \int d^3r' \left( \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}) \quad (3.1.34)$$

El único término de la expresión anterior que no tiene una expresión conocida es el potencial de intercambio-correlación  $v_{xc}(\vec{r})$ , que se obtiene de forma aproximada utilizando diferentes métodos. Entre ellos destacan la *Aproximación Local de la Densidad* (LDA) basada en simulaciones Monte-carlo sobre un gas de electrones homogéneo donde la energía de correlación e intercambio local se escoge de forma que coincida exactamente con los resultados de esas simulaciones o la *Aproximación del gradiente generalizado* (GGA), que generaliza la aproximación de LDA haciendo que la energía de correlación e intercambio dependa localmente no solo de la densidad electrónica, si no también del gradiente de la misma [24, 43].

Las ecuaciones anteriores se implementan en softwares específicos de DFT. Uno de los más utilizados para la resolución de problemas de sólidos es SIESTA [25], diseñado para operar con una complejidad computacional lineal con respecto al número de átomos presentes en el sistema  $O(N)$ , frente al orden cúbico  $O(N^3)$ , de los métodos de DFT convencionales.

Además, el método de SIESTA incluye una simplificación adicional en la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham, ecuación (3.1.33), que consiste en reemplazar el potencial asociado a los núcleos y a los electrones del core, por un pseudopotencial [44] que afecta a los electrones de valencia, lo cual se justifica debido a la configuración estable que presentan estos electrones cuando se producen cambios externos dentro del material [25]. Por tanto, únicamente la densidad electrónica de los electrones de valencia es incluida a la hora de realizar los cálculos de DFT. Esto hace no solo que la cantidad de funciones de onda involucradas en los cálculos se reduzca, si no que permite

escoger los autoestados del Hamiltoniano de forma que las funciones de onda de los electrones del core de forma que sean suaves y ortogonales con respecto a las funciones de onda asociadas a los electrones de valencia, lo que da lugar a nodos en la región del core [33]. Los pseudopotenciales se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger que involucra a todos los electrones del problema, para átomos aislados [44]. Después se impone que las funciones de onda asociadas al Hamiltoniano que involucra al pseudopotencial, tengan el mismo valor que las funciones que describen los estados de todos los electrones del sistema exteriores a un radio de corte  $r_c$ , y que además generen la misma densidad electrónica dentro del core [44].

El método de SIESTA es el que se va a utilizar para obtener los resultados de primeros principios que se exponen en este trabajo.

## 3.2 Métodos de segundos principios.

A pesar de que los métodos computacionales de primeros principios, en especial los basados en la Teoría Funcional de la Densidad presentan una gran precisión y capacidad de predicción sobre multitud de fenómenos en el ámbito de la física del estado sólido [24], también presentan limitaciones ligadas a la complejidad computacional asociada a los cálculos que se derivan de dicha teoría. Esto hace que incluso métodos con implementaciones altamente eficientes como SIESTA aparezcan dificultades a la hora de realizar cálculos que involucren sistemas de dimensiones nanométricas como los nanotubos de carbono, que son el objeto principal de estudio de este trabajo.

Para solventar este problema se recurre a métodos que van un paso más allá de los primeros principios, entre los que se encuentran los métodos de *Segundos principios basados en la Teoría Funcional de la Densidad* [27], SPDFDFT (*Second Principles Density Functional methods*), que permiten cálculos a gran escala ( $\approx 10 - 100$  nm), en intervalos de tiempo relativamente grandes (varios centenares de ps). Esto permite hacer análisis de sistemas no estacionarios que evolucionan en el tiempo [28] y en condiciones de temperatura (otra de las limitaciones de los métodos de primeros principios), y modelizar sistemas más complejos, de tal forma que la precisión puede ser incrementada de forma sistemática hasta el límite de DFT. Los métodos de segundos principios están implementados en un código denominado SCALE-UP [29].

Los métodos de primeros principios tienen en cuenta las interacciones entre todos los elementos del sistema. Gracias a la aproximación adiabática, se pueden desacoplar las ecuaciones nucleares y centrarnos en las interacciones que involucran a los electrones. Los segundos principios permiten implementar modelos que desprecian parte de dichas interacciones (como en modelos tipo enlace fuerte basados en LCOA [8]), lo que reduce de forma considerable el número de ecuaciones a resolver y por tanto el tiempo de cálculo. La base de autofunciones utilizadas para resolver el Hamiltoniano electrónico (funciones de Wannier en general), los elementos de matriz de interacción (hopping) o el parámetro de malla asociado a la geometría de menor energía del sistema, son necesarios para desarrollar los modelos de segundos principios, como se verá a continuación, y necesitan obtenerse mediante técnicas de primeros principios.

### 3.2.1 Densidad electrónica en segundos principios

La aproximación más importante del modelo de segundos principios consiste en descomponer la densidad electrónica del sistema, en una densidad de referencia  $n_0(\vec{r})$  y una pequeña deformación de la misma  $\delta n(\vec{r})$ . Para sistemas no magnéticos la densidad de referencia representa la densidad electrónica del estado fundamental.

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}) \quad (3.2.1)$$

Esta aproximación permite obtener la energía fuera del estado fundamental, realizando una expansión perturbativa del funcional de la energía, en función de la densidad electrónica.

$$E \approx E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (3.2.2)$$

Generalmente la expansión se trunca en el término de segundo orden, lo que permite reproducir el desarrollo formal del modelo de Hartree-Fock. La densidad de referencia  $n_0(\vec{r})$ , se corresponde con

un parámetro dentro del modelo de segundos principios, lo que permite reducir de forma considerable el coste computacional de los cálculos.

Para determinar la expresión concreta de los términos de la expansión perturbativa de la energía, se introduce la densidad electrónica del sistema, en la ecuación (3.1.29) que se corresponde con el funcional de la energía de DFT. Los términos que describen la energía cinética de los electrones y el término de la repulsión de Hartree son lineales con respecto a la densidad electrónica, lo que permite separar la parte perturbativa, de la que depende de la densidad de referencia [27].

Sin embargo, el funcional asociado a la energía de intercambio y correlación es no lineal con respecto a la densidad electrónica. Para separar las contribuciones de la densidad perturbada y de referencia, se parte de la suposición de que la densidad perturbada con respecto a la densidad electrónica de referencia es muy pequeña, lo que permite realizar un desarrollo en serie del funcional de la energía de intercambio y correlación entorno a la densidad electrónica de referencia.

$$E_{xc}[n] = E_{xc}[n_0] + \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \Big|_{n_0} \delta n(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} \Big|_{n_0} \delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}') d^3r d^3r' + \dots \quad (3.2.3)$$

Esta expansión proporciona los términos de orden superior, por encima del orden lineal, en el desarrollo del funcional de la energía.

### 3.2.2 Energía de referencia (E0)

La energía de referencia  $E^{(0)}$  se corresponde, sin aproximación, con la energía de DFT asociada al estado fundamental del sistema, para la densidad electrónica sin perturbar  $n_0(\vec{r})$ . Se corresponde con la energía de referencia del sistema, y en primera aproximación se puede modelizar como un campo de fuerzas [27]. En el caso particular de este trabajo será considerada nula.

Aplicando las condiciones Born-von Karman o condiciones periódicas de contorno a la geometría del cristal, la solución de la ecuación de Kohn-Sham a un electrón se puede describir en forma de *orbitales cristalinos o funciones de Bloch*  $\psi_{j\vec{k}}$  [8], caracterizadas por un vector de ondas  $\vec{k}$ , que se corresponde con un punto del espacio recíproco, un índice de banda  $j$  y una ocupación de estado dada por la función  $o_{j\vec{k}}$ .

La expresión formal se deduce a partir de la ecuación (3.1.29) y depende únicamente de la densidad de referencia de forma paramétrica.

$$E^{(0)} = \sum_{j\vec{k}} o_{j\vec{k}}^{(0)} \left\langle \psi_{j\vec{k}}^{(0)} \left| \hat{T} + v_{\text{ext}} \right| \psi_{j\vec{k}}^{(0)} \right\rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0(\vec{r}) n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n_0(\vec{r})] + E_{nn} \quad (3.2.4)$$

Los electrones de Bloch que aparecen en la expresión anterior se corresponden con las autofunciones del Hamiltoniano electrónico asociados al estado fundamental para la densidad de referencia.

### 3.2.3 Energía a 1 electrón (E1)

La energía  $E^{(1)}$  se corresponde con la energía asociada a las excitaciones a un electrón ocasionadas por la perturbación en la densidad electrónica. Este término es el que lugar al diagrama de bandas electrónicas del sistema, que se van a analizar a lo largo del trabajo.

$$E^{(1)} = \sum_{j\vec{k}} \left[ o_{j\vec{k}} \left\langle \psi_{j\vec{k}} \left| \hat{h}_0 \right| \psi_{j\vec{k}} \right\rangle - o_{j\vec{k}}^{(0)} \left\langle \psi_{j\vec{k}}^{(0)} \left| \hat{h}_0 \right| \psi_{j\vec{k}}^{(0)} \right\rangle \right] \quad (3.2.5)$$

donde  $\hat{h}_0$  se corresponde con el Hamiltoniano de Kohn-Sham para la densidad electrónica de referencia  $n_0(\vec{r})$ , ver ecuación (3.1.33).



### 3.2.4 Energía a 2 electrones (E2)

Finalmente el término correspondiente a la contribución a dos electrones  $E^{(2)}$ , viene mediada por el operador de interacción electrón-electrón apantallado por el término correspondiente a la energía de intercambio y correlación a segundo orden.

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \hat{g}(\vec{r}, \vec{r}') \delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}'); \quad \hat{g}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\vec{r}) \delta n(\vec{r}')} \Big|_{n_0} \quad (3.2.6)$$

donde  $\hat{g}(\vec{r}, \vec{r}')$  se denomina operador de apantallamiento electrón-electrón.

### 3.2.5 Ecuaciones en la base de Wannier

Las expresiones anteriores de los términos de la energía de órdenes 0, 1 y 2, se ha dado en función de orbitales de Bloch. Estas funciones forman una base del  $\mathbb{C}$ -espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$  al que pertenecen las funciones de onda que representan los estados accesibles del sistema, y se caracterizan por ser funciones muy deslocalizadas definidas por todo el cristal. Esto hace que computacionalmente no sea muy eficiente trabajar con esta base de funciones.

A continuación se va a presentar la base de Wannier [45], una elección mucho más conveniente para desarrollar las ecuaciones de segundos principios,

$$|\chi_a\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\vec{k} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} \sum_{m=1}^J T_{ma}^{(\vec{k})} |\psi_{m\vec{k}}^{(o)}\rangle \quad (3.2.7)$$

donde  $V$  es el volumen de la celda primitiva del cristal,  $\vec{R}_A$  el vector de red que determina la celda en la que se encuentra localizada la función de Wannier,  $J$  se corresponde con el número de bandas de la variedad diferenciable asociada a la energía en el espacio recíproco para la densidad electrónica de referencia y  $T^{(\vec{k})}$  representan transformaciones unitarias que afectan a los orbitales de Bloch. Por otro, lado tenemos la expresión de las funciones de onda de los electrones de Bloch escrita en la base de funciones de Wannier.

$$|\psi_{j\vec{k}}\rangle = \sum_a c_{ja\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_A} |\chi_a\rangle \quad (3.2.8)$$

La expresión de los coeficientes de la combinación lineal  $c_{ja\vec{k}}$ , se determinan imponiendo a las funciones  $\psi_{j\vec{k}}$  ser autoestados del Hamiltoniano.

Las funciones de Wannier se pueden obtener directamente de simulaciones de primeros principios, y pueden ser escogidas de forma que den lugar a una base ortonormal minimal de funciones de onda. Su propiedad esencial es que se trata de funciones espacialmente localizadas. Además verifican que  $\chi_a(\vec{r}) = \chi_a(\vec{r} + \vec{R})$ , donde  $\vec{R}$  es un vector de la red directa. Esta propiedad permite reducir los cálculos de los elementos de matriz de las interacciones a próximos vecinos, aumentando la eficiencia computacional de los métodos de segundos principios.

Una vez se han presentado las funciones de Wannier, se puede dar una representación explícita y condensada de la densidad electrónica, como combinación de los elementos de la base.

$$n(\vec{r}) = \sum_{ab} d_{ab} \chi_a(\vec{r}) \chi_b(\vec{r}); \quad (3.2.9)$$

donde  $d_{ab}$  se denominan matrices de ocupación, y están relacionadas con los coeficientes del desarrollo en serie de los orbitales de Bloch con respecto a la base de Wannier (3.2.8) y el nivel de ocupación del orbital.

$$d_{ab} = \sum_{j\vec{k}} o_{j\vec{k}} c_{ja\vec{k}}^* c_{jb\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \quad (3.2.10)$$

Para cuantificar la diferencia entre la densidad electrónica  $n$  y la densidad electrónica de referencia  $n_0$ , se introduce la *matriz de deformación*.

$$D_{ab} = d_{ab} - d_{ab}^{(0)} \quad (3.2.11)$$

donde  $d_{ab}^{(0)}$  es la matriz de ocupación asociada a la densidad electrónica de referencia.

A partir de esta magnitud, teniendo en cuenta la expresión de la ecuación 3.2.1, la densidad de deformación se puede escribir como

$$\delta n(\vec{r}) = \sum_{ab} D_{ab} \chi_a(\vec{r}) \chi_b(\vec{r}); \quad (3.2.12)$$

Usando estas definiciones se pueden reescribir las energías a uno y dos electrones en función de la base de Wannier.

$$E^{(1)} = \sum_{ab} D_{ab} \gamma_{ab}; \quad \gamma_{ab} = \langle \chi_a | \hat{h}_0 | \chi_b \rangle \quad (3.2.13)$$

El elemento de matriz  $\gamma_{ab}$  es equivalente al parámetro de *hopping* en el modelo de enlace fuerte [8] y cuantifica la interacción entre dos orbitales electrónicos, que vienen determinado por el Hamiltoniano  $\hat{h}_0$ , asociado a la densidad electrónica de referencia.

Al igual que en el caso de orden 1, la energía perturbada a orden 2 depende de las matrices de deformación asociadas a los orbitales electrónicos.

$$E^{(2)} = \sum_{ab} \sum_{a'b'} D_{ab} D_{a'b'} U_{aba'b'}; \quad U_{aba'b'} = \langle \chi_a \chi_{a'} | \hat{g} | \chi_b \chi_{b'} \rangle \quad (3.2.14)$$

Estas expresiones son válidas para sistemas no magnéticos, que se corresponde con la aproximación bajo la que se encuentra el sistema a estudiar en este trabajo (grafeno y nanotubos sin interacción espín-órbita). Para sistemas magnéticos, la expresión de la energía a segundo orden involucra un tercer parámetro que contiene la contribución a la energía de la polarización de espín [27].

### 3.3 Transporte en segundos principios

Hasta ahora se han introducido conceptos propios de la teoría de segundos principios que no involucran una evolución temporal del sistema. Todo sistema sólido o molecular que se encuentra en un estado de no equilibrio está unívocamente caracterizado por la densidad de corriente electrónica, que se corresponde con la derivada temporal de la función de densidad,  $\dot{n}(t)$ , y depende de forma directa de la densidad electrónica dependiente del tiempo. Esta afirmación desarrollada por Runge y Gross [28], es la base de la *Teoría Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo* (TD-DFT), en la que se fundamenta la evolución temporal de los métodos de segundos principios.

#### 3.3.1 Equilibrio vs no-equilibrio. Propagación en el tiempo de la densidad.

La ecuación fundamental que rige la evolución temporal de un sistema en DFT es la ecuación de la evolución temporal de la densidad electrónica [28].

$$i\hbar \dot{n}(t) = [\hat{n}(t), \hat{h}(t)] \quad (3.3.1)$$

Teniendo en cuenta la expresión de la densidad electrónica en la base de funciones de Wannier (3.2.9), se observa que la expresión anterior presenta una dependencia con respecto a la evolución temporal de dichas funciones, ya que esta depende de la geometría del sistema, y esta cambia con el tiempo, a medida que se producen cambios en las interacciones existentes entre los distintos elementos del sistema.

Considerando dicha dependencia, la ecuación de evolución temporal de la densidad, se transforma en la siguiente expresión.

$$\dot{d}_{ab} = \frac{i}{\hbar} [\hat{h}', \hat{d}]_{ab} = \frac{i}{\hbar} \sum_c (h'_{ac} d_{cb} - d_{ac} h'_{cb}); \quad \dot{h}'_{ab} = \hat{h}_{ab} + i\hbar \hat{f}_{ab} \quad (3.3.2)$$

donde  $\hat{h}'$  es un Hamiltoniano modificado que incluye un término de acoplamiento no adiabático  $\hat{f}_{ab} = \langle \chi_a | \dot{\chi}_b \rangle$ . Este término depende de la velocidad de los núcleos y recoge la dependencia existente



entre la energía del sistema y la evolución temporal de las funciones de Wannier. Como estamos trabajando dentro de la aproximación adiabática, los términos  $\hat{f}_{ab}$  se desprecian a la hora de realizar las simulaciones.

De la expresión anterior se deduce la necesidad de la presencia de un campo externo actuando sobre el material, para que produzca un evolución temporal de la función de densidad.

Si  $V_{\text{ext}} = 0$ , teniendo en cuenta que nuestra elección inicial del estado del sistema es solución de la ec. de Schrödinger, y por tanto un estado estacionario.

$$\left[\hat{h}', \hat{d}\right]_{ab} = 0 \implies d_{ab}(t) = d_{ab}(t_0) \quad \forall t$$

Por otro lado, si  $V_{\text{ext}} \neq 0$ , el valor del conmutador es no nulo, y se produce una evolución temporal de la densidad electrónica. La ecuación (3.3.2) es lineal, por tanto se puede probar una solución exponencial, para un tiempo inmediatamente próximo al equilibrio,  $t = t_0 + \delta t$ .

$$\hat{d}(t_0 + \delta t) = \exp\left(\frac{1}{i\hbar} [\hat{h}, \hat{d}] \delta t\right) \hat{d}(t_0) \quad (3.3.3)$$

El operador exponencial suele expandirse en serie (típicamente hasta cuarto orden), utilizando el Hamiltoniano para  $t = t_0$  [28]. Dado que las matrices  $d_{ab}$  y  $h_{ab}$  son sparse (la mayor parte de sus elementos son nulos), la propagación de la densidad tiene un coste por paso  $N \times N_{nz}^2$ , donde  $N$  es el número de funciones de la base en la que se describen los operadores, y  $N_{nz}$  es el número de elementos no nulos por fila del Hamiltoniano.

La matriz de densidad es espacialmente localizada, siendo ortogonal en la base de Wannier para sistemas aislantes y diagonales con algunos elementos no nulos en las proximidades de esta, para metales. Por tanto, podemos considerar que  $d_{ab}$  es también sparse, aunque a priori se desconoce como es la distribución de ceros dentro de la matriz.

Para calcular el valor de la energía en SP-DFT se necesita conocer aquellos elementos de la matriz de densidad, que coinciden con elementos no nulos del Hamiltoniano. Sin embargo, este argumento deja de ser válido cuando se quieren resolver las ecuaciones de evolución temporal. Para determinar que elementos de la matriz de densidad deben ser incluidos, se define el *parámetro de densificación*,  $P_n$ . El nivel cero de densificación  $P_0$ , consiste en considerar los elementos no nulos del Hamiltoniano. En el siguiente nivel  $P_1$ , se plantea que si los elementos  $d_{ab}$  y  $d_{ac}$  se recogen en la matriz de densificación, entonces el elemento  $d_{bc}$  también debe ser incluido, y así sucesivamente (ver sección VI-B de [28]). Por lo tanto, aumentar  $P_n$  siempre conduce al resultado exacto y es un parámetro que debe converger al finalizar la simulación. Cuanto mayor sea la densificación escogida, más estable computacionalmente va a ser el cálculo, pero también dará lugar a un aumento en el tiempo de computación.

En el caso particular del problema planteado en este trabajo, el potencial externo se corresponde con el derivado de la aplicación de un campo eléctrico en la dirección del eje del nanotubo.

$$V_{\text{ext}}(t) = e\vec{E}(t)\hat{r}; \quad (3.3.4)$$

El campo eléctrico es estacionario, por tanto la matriz de densidad va a ser constante una vez el sistema alcance el estado de equilibrio.

### 3.3.2 Cálculo de la corriente.

Uno de los objetivos principales del trabajo consiste en generar corrientes en nanotubos de carbono de distinta quiralidad, como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico externo utilizando segundos principios.

Para ello se parte de una geometría y una densidad electrónica de referencia, en función de la base de funciones de Wannier, que se obtiene de realizar un cálculo de primeros principios. Con esta información es posible calcular los elementos de matriz de ocupación  $d_{ab}(t_0)$ , y mediante las relaciones expuestas en el apartado anterior la densidad electrónica en función del tiempo. La

formulación microscópica de la corriente total es la suma de la creada por los núcleos y el promedio de la creada por los electrones. La expresión de la corriente generada por los electrones depende de la densidad electrónica y de la velocidad de los electrones [28].

$$\vec{J} = \vec{J}_{\text{nuc}} + \langle \vec{J}_{\text{elec}} \rangle, \quad \langle \vec{J}_{\text{elec}} \rangle = -\frac{e}{V} \text{Tr}(\hat{n} \hat{v}) \quad (3.3.5)$$

La expresión de la velocidad como operador en mecánica se expresa de la forma siguiente, aplicando el teorema de Ehrenfest.

$$\vec{v} = \dot{\vec{r}} = \frac{i}{\hbar} [\hat{h}, \hat{\vec{r}}] + \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} \quad (3.3.6)$$

Según esta expresión y teniendo en cuenta la expresión de la densidad electrónica (eq. 3.2.9), la corriente electrónica se puede expresar de la siguiente forma.

$$\langle \vec{J}_{\text{elec}} \rangle = \frac{e}{V} \sum_{ab} \left( \frac{i}{\hbar} d_{ab} [\hat{h}, \vec{r}]_{ca} - d_{ac} \frac{\partial \vec{r}_{ab}}{\partial t} \right); \quad \vec{r}_{ab} = \langle \chi_a(\vec{r}, t) | \vec{r} | \chi_b(\vec{r}, t) \rangle \quad (3.3.7)$$

Bajo la aproximación adiabática los términos que involucran la derivada de las funciones de Wannier son aproximadamente nulos.

$$f_{ab} \approx 0 \implies \frac{\partial \vec{r}_{ab}}{\partial t} \approx 0 \quad (3.3.8)$$

En el caso del grafeno donde todos los átomos del sistema son equivalentes por simetría, no se produce acumulación de carga en ningún punto de la red y por tanto la forma de la corriente reproduce una evolución senosoidal en función del tiempo, conocida como oscilaciones de Bloch.

### 3.4 Modelo de segundos principios

El modelo de segundos principios con el que se van a estudiar las interacciones entre los diferentes electrones de las redes de grafeno y los nanotubos de carbono, se va a describir en función de la base de orbitales de Wannier. El modelo parte de la aproximación de enlace fuerte para grafeno a primeros vecinos (ver Apéndice I), adaptado para garantizar la estabilidad de los cálculos en la resolución de las ecuaciones de evolución temporal.

El valor esperado del operador posición es nulo para orbitales distintos,  $\langle \chi_a | \hat{r} | \chi_b \rangle \equiv 0$ , y tiene como valor la posición en la que se encuentra localizado el orbital, para el valor esperado de un único orbital,  $\langle \chi_a | \hat{r} | \chi_a \rangle = \vec{r}_a$ .

Se considera nulo el valor de la energía de autointeracción; y el hopping asociado a orbitales que se encuentran separados una distancia superior a la distancia entre dos carbonos consecutivos. Esta aproximación se justifica debido carácter exponencial en el decaimiento de los orbitales de Wannier a medida que aumenta la distancia con respecto a la posición en la que están localizados [45], por lo que es de esperar que las interacciones entre orbitales decrezcan conforme aumenta la distancia entre ellos, siendo dominante la interacción entre aquellos más cercanos.

$$\gamma_{ab} = \begin{cases} 0 & \text{si } a = b \\ \gamma_0 & \text{si } |\vec{r}_a - \vec{r}_b| = a_{cc} \\ 0 & \text{si } |\vec{r}_a - \vec{r}_b| > a_{cc} \end{cases} \quad (3.4.1)$$

También se van a considerar nulos los parámetros de correlación a segundo orden  $U_{aba'b'}$ , excepto los correspondientes a autointeracción. Estos términos permiten controlar la ocupación de los orbitales de Wannier y conseguir que esta sea homogénea. De esta forma se evita acumulación de carga en puntos concretos de la red que den lugar a errores en el cálculo de la corriente eléctrica que se produce debido al transporte de electrones.

$$U_{aba'b'} = \begin{cases} U_0 & \text{si } a = b = a' = b' \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (3.4.2)$$

## Capítulo 4

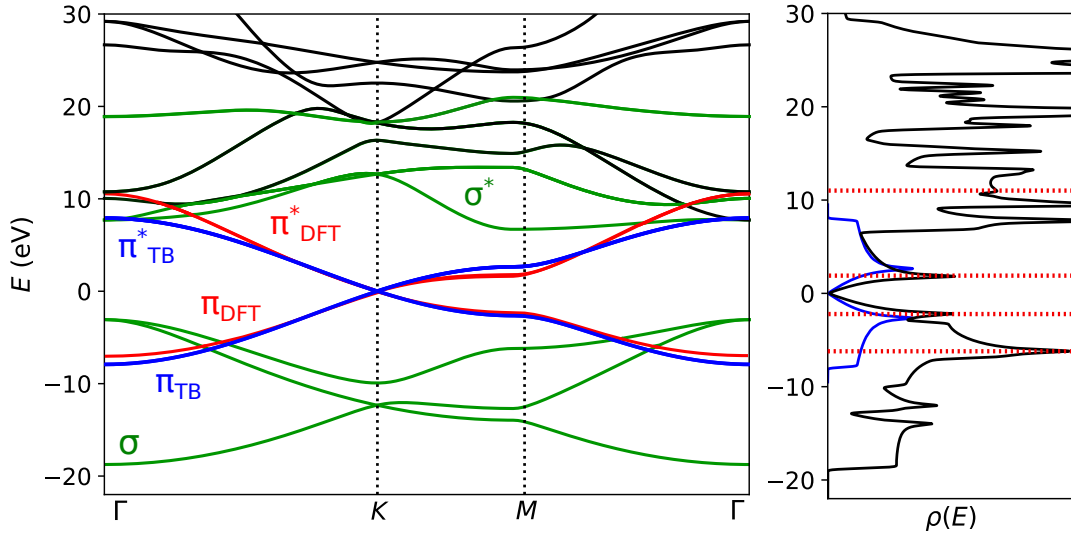
# Resultados y discusión

Los resultados de este trabajo, como ya se ha mencionado con anterioridad, se han obtenido a partir de simulaciones computacionales que involucran métodos basados en teoría funcional de la densidad de primeros y segundos principios. Como se irá comentando a lo largo de este capítulo, la mayoría de los cálculos se han realizado mediante el código de segundos principios SCALE-UP [28], ya que permiten resolver las ecuaciones fundamentales de la dinámica de sólidos de forma mucho más eficiente de lo que se haría utilizando primeros principios, gracias a la utilización de un modelo simplificado del problema a estudiar, basado en el enlace fuerte.

Es importante destacar, que para obtener todos estos resultados, se ha tenido que resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para los diferentes nanotubos, para lo cual se necesita realizar un mallado del espacio recíproco. En general se ha utilizado una división con distribución uniforme de entre 50 y 100 puntos dependiendo del ejemplo concreto con el que se estuviese tratando.

### 4.1 Estudio del grafeno mediante primeros y segundos principios

En primer lugar se va a realizar un estudio del estado fundamental del grafeno mediante primeros principios. El software que se ha utilizado para ello es SIESTA, con GGA-PBE [26] (Perdew-Burke-Erzerhof) como funcional de intercambio y correlación. Esto permite comprobar la validez del modelo de segundos principios que se va a utilizar como base para estudios posteriores en nanotubos, cuya estructura electrónica se construye a partir de la del grafeno, como se ha descrito en el capítulo 2.



**Figura 4.1:** Izq: Diagrama de bandas del grafeno a lo largo de las líneas de máxima simetría de la primera zona de Brillouin. En verde, (bandas  $\sigma - \sigma^*$ ) y rojo (bandas  $\pi - \pi^*$ ) se muestran las bandas calculadas mediante primeros principios. En azul bandas  $\pi - \pi^*$  calculadas mediante segundos principios. La energía de Fermi del sistema se representa en el origen del eje de ordenadas. Dcha: Densidad de estados (eje x) en función de la energía (eje y). En negro se representa la DOS calculada por primeros principios y en azul la DOS calculada por segundos principios. Mediante líneas discontinuas se representan las singularidades de Van Hove asociadas a las bandas  $\pi$  rojas (se asocian con puntos de curvatura o de inflexión de las bandas,  $\rho(E) \propto |\partial E / \partial k|^{-1}$ ).

En el diagrama de bandas de la Figura 4.1, se han representado las bandas asociadas a las interacciones de DFT y se comparan mediante un modelo a primeros vecinos que se representan en el esquema de la Figura 2.2. A primera vista es fácil observar que el ajuste entre las bandas  $\pi$  obtenidas mediante primeros y segundos principios es prácticamente perfecta en la cercanía de los conos de Dirac. A medida que nos desplazamos hacia los puntos  $M$  y  $\Gamma$ , el solapamiento entre las bandas se va poco a poco perdiendo, así como la simetría entre las bandas enlazante y antienlazante. La justificación de esta discrepancia se debe a que en el modelo de segundos principios no se está teniendo en cuenta ni el solapamiento entre orbitales, ni las interacciones entre orbitales  $p_z$  más allá de primeros vecinos. Para analizar este hecho de forma un poco más concreta, se considera la diferencia de energía entre los puntos de máxima simetría que viene descrita en la ecuación (I.0.6). Analizando el caso del punto  $\Gamma$ , se observa que el efecto del solape en el denominador, hace que  $E_{\Gamma}^{+} > E_{\Gamma}^{-}$ , tal y como se puede ver también en los resultados de DFT, ya que la banda  $\pi^{*}$  en este punto alcanza un valor mayor que 10 eV, mientras que la banda  $\pi$  alcanza un valor inferior a -10 eV. Por lo tanto el efecto de la aproximación a primeros vecinos se ve claramente cuando nos alejamos de los conos de Dirac.

En las propiedades de transporte únicamente se ven involucrados electrones de bajas energías, que se encuentran en las cercanías de la energía de Fermi. En esa zona, ambas bandas (azul-roja) coinciden, por lo que nuestro modelo va a ser capaz de reproducir los mismo resultados que los cálculos de primeros principios. Al involucrar menos interacciones entre las funciones de Wannier de la base en la que se expresan los elementos de matriz del Hamiltoniano, el cálculo computacional va a ser más eficiente, lo que va a ser muy beneficioso a la hora de estudiar la evolución temporal de nuestro sistema. Si por otro lado se quisiese realizar otro tipo de estudio que involucrase a la totalidad de la banda  $\pi$ , como por ejemplo transiciones ópticas debido a la interacción con un campo electromagnético, el modelo utilizado en este caso implicaría un error considerable.

En cuanto a las bandas  $\sigma - \sigma^{*}$ , se observa que la diferencia de energías entre las bandas enlazantes y antienlazantes oscila entorno a los 20 eV, ya que los enlaces covalentes  $\sigma$  en el plano del grafeno a partir de los cuales se generan estas bandas, son mucho más fuertes que los enlaces  $\pi$ . A consecuencia de ello las bandas  $\sigma$  intervienen en propiedades elásticas y mecánicas, pero no lo hacen, de forma significativa en las propiedades electrónicas.

#### 4.1.1 Parámetros del sistema

Los parámetros físicos del modelo de segundos principios que afectan al estado fundamental son la distancia entre átomos de carbono contiguos es la malla de grafeno  $a_{cc}$  y el parámetro de hopping  $\gamma_0$ , que mide la interacción entre orbitales  $p_z$  a primeros vecinos.

Las bandas de segundos principios se han calculado utilizando un valor bibliográfico [6] de la distancia carbono-carbono en la malla de grafeno de  $a_{cc} = 1.42 \text{ \AA}$ . Este valor fue utilizado desde un principio cuando se estaba desarrollando el modelo que utiliza SCALE-UP. Mediante un cálculo de primeros principios, se ha procedido a realizar una relajación de la geometría del grafeno, que garantice un mínimo en la energía. El valor obtenido en este caso para la distancia carbono carbono es de  $a_{cc} = 1.46 \text{ \AA}$ . La discrepancia ente ambos valores se encuentra entorno al 3%, por lo que se ha optado por mantener el valor bibliográfico inicial para realizar el cálculo del estado fundamental. Para el parámetro de hopping, se ha calculado también usando SIESTA, obteniéndose un valor de  $\gamma_0 = 2.64 \text{ eV}$ . Posteriormente se ha analizado la discrepancia entre las bandas  $\pi - \pi^{*}$  de primeros y segundos principios, donde se observó que el parámetro obtenido mediante DFT era el que proporcionaba el solapamiento máximo entre las bandas roja y azul de la Figura 4.1.

## 4.2 Nanotubos de carbono mediante segundos principios.

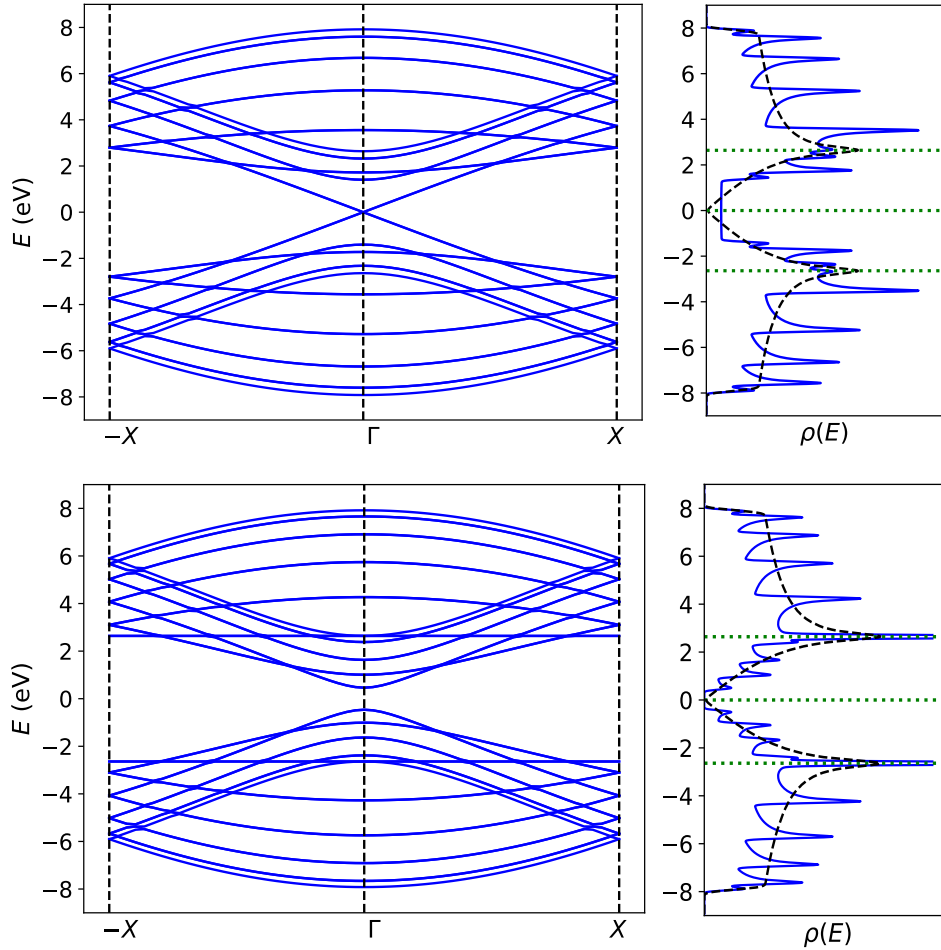
La parte central de este trabajo se corresponde con el estudio del transporte en nanotubos de carbono desde segundos principios. Para ello se va a realizar en primer lugar un análisis del estado fundamental de los nanotubos a partir de la aproximación de Zone Folding, con el fin de observar las diferencias en los diagramas de bandas y de densidad de estados entre los diferentes tipos de nanotubos. También se va a estudiar la dependencia de algunas magnitudes importantes como son

la energía de gap o las densidad de Van Hove, con la geometría del sistema (diámetro y quiralidad).

### 4.2.1 Estudio del estado fundamental

#### 4.2.1.1 Bandas y densidad de estados

Los nanotubos de carbono son materiales con periodicidad unidimensional en la dirección del eje de revolución, por tanto su primera zona de Brillouin es también unidimensional. El diagrama de bandas se representa en la zona independiente por simetría dentro de la primera zona, que tiene por extremos los puntos  $\pm X = \pm(\pi/|\vec{T}|)\vec{K}_2/|\vec{K}_2|$ .

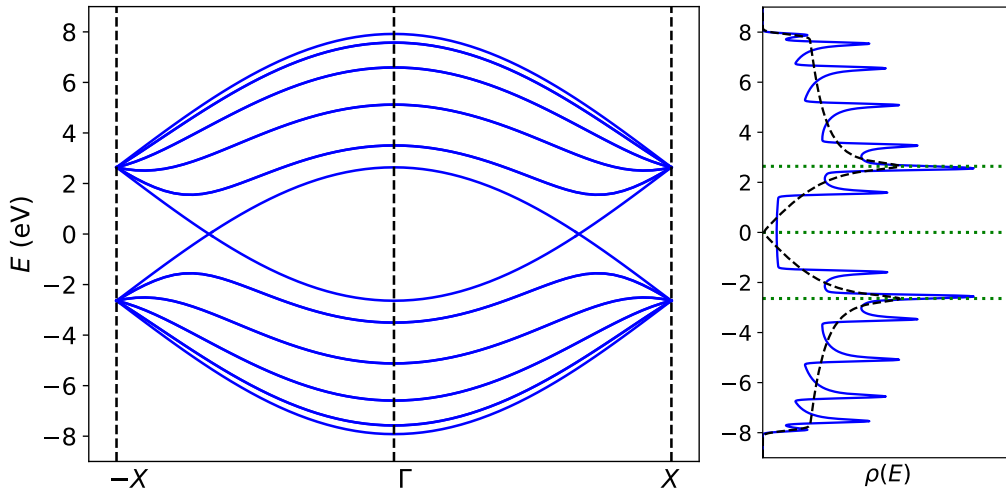


**Figura 4.2:** Nanotubos tipo zigzag. Arriba: Diagrama de bandas y densidad de estados del nanotubo (9,0), metálico con gap nulo formando un cruce cónico en el punto  $\Gamma$ . Abajo: Diagrama de bandas y densidad de estados del nanotubo (10,0), semiconductor con gap no nulo en el punto  $\Gamma$ . El nivel de Fermi se localiza en el nivel cero de energías. En azul la DOS de los nanotubos, donde se ven las singularidades de Van-Hove y en negro la DOS del grafeno.

Al aplicar la aproximación de Zone Folding se obtiene, por tanto, una superposición de todas los autoestados de la energía del grafeno sobre la línea que une  $-X$  y  $X$ , cuantizados en la dirección tangente al vector quiral,  $E_q^\pm(k_\parallel)$ , considerando únicamente las bandas de más baja energía  $\pi - \pi^*$ . Estas bandas son simétricas con respecto a la energía de Fermi y por tanto como resultado del plegamiento se van a producir un conjunto de bandas, para cada uno de los nanotubos que serán también simétricas con respecto a la energía de Fermi. Por otro lado, a pesar de no haber, en general, simetría con respecto a un plano que contiene al eje del nanotubo debido a la naturaleza quiral de estas estructuras, si que hay una simetría de inversión con respecto a un plano transversal que contiene al centro del nanotubo, ortogonal a su eje. Esta simetría llevada al espacio recíproco hace que los puntos  $X$  y  $-X$  sean equivalentes por simetría y por tanto las bandas de los nanotubos sean simétricas con respecto al punto  $\Gamma$ .

Para realizar un estudio más profundo de la aproximación de Zone Folding, se va a estudiar el diagrama de bandas y la densidad de estados para distintos tipos de nanotubos. En la Figura 4.2 se recogen los resultados obtenidos para los nanotubos de tipo zigzag (9,0) y (10,0), siguiendo la referencia [6]. El nanotubo (9,0) es metálico, y presenta un cruce entre las bandas de valencia y de conducción en forma de cono de Dirac en el punto  $\Gamma$ . Por otro lado, el nanotubo (10,0) es semiconductor, con un gap del orden del electronvoltio entre las bandas de valencia y de conducción. En el diagrama de densidad de estados se observa que se produce una singularidad para cada valor de la energía asociado con máximo o mínimo local en alguna de las bandas o un cambio de curvatura. El pico es tanto más pronunciado cuantos más puntos degenerados en energía, contribuyen a dicha singularidad.

Mediante una línea discontinua, se representa la densidad de estados del grafeno obtenida a partir de segundos principios, que se puede ver como una envolvente de la densidad de estados de los nanotubos. Esta presenta únicamente dos picos de singularidad para energías  $E = -\gamma_0$  y  $E = \gamma_0$ , que se corresponden a un cambio de curvatura en el punto  $M$ . Para el nanotubo (10,0) la densidad de estados es cero en las vecindades de la energía de Fermi, debido a la presencia del gap entre bandas. Sin embargo, el nanotubo (9,0) presenta una densidad de estados constante pero no nula, para la energía de Fermi, que se corresponde con la pendiente de los conos de Dirac. Además es fácil observar que la distancia entre las dos primera singularidades de Van Hove con respecto a la energía de Fermi, parece a primera vista tres veces mayor que la distancia entre singularidades en el caso de nanotubos semiconductores. Este hecho se discutirá con más detalle más adelante (ver ecuación 4.2.4).



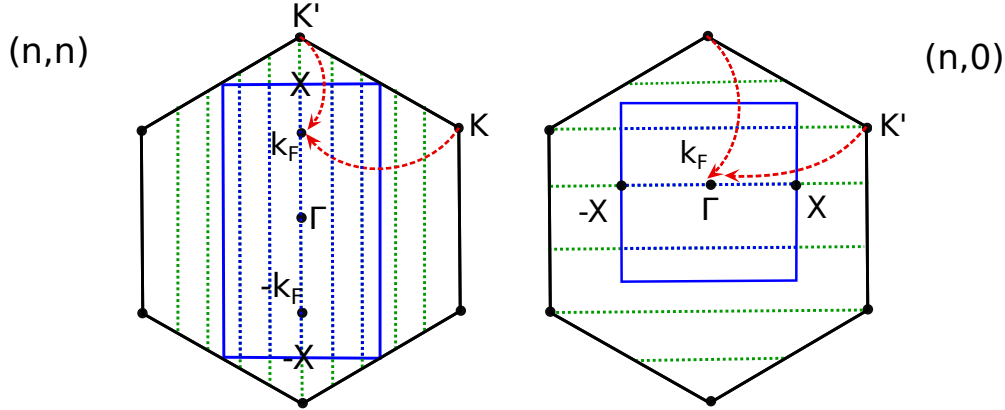
**Figura 4.3:** Nanotubos tipo armchair. Diagrama de bandas y densidad de estados del nanotubo (5,5), metálico con gap nulo formando dos cruces cónicos situados a  $2/3$  la distancia  $\Gamma - X$ . El nivel de Fermi se localiza en el nivel cero de energías. En azul la DOS de los nanotubos, donde se ven las singularidades de Van-Hove y en negro la DOS del grafeno.

Por otro lado se encuentran los nanotubos armchair (Figura 4.3), de la forma (n,n), que presentan siempre carácter metálico. A diferencia de los nanotubos zigzag metálicos (3n,0), estos tienen dos conos de Dirac en los puntos  $k = \pm 2\pi/3|\vec{T}|$ , con  $|\vec{T}| = a$  generados a consecuencia del folding de puntos  $K$  del espacio recíproco del grafeno equivalentes por simetría. En los bordes de zona, este tipo de nanotubos sufren una gran degeneración de las bandas para una energía que se corresponde con el valor del hopping asociado a la interacción de primeros vecinos, como se puede observar a partir de la Ec.(2.1.4). En el punto  $k = \pm\pi/a$ , las bandas intersecan para una energía  $\gamma_0$ , dando lugar a un mínimo local en cada una de las bandas, que contribuyen a generar dos singularidades muy pronunciadas en esta posición, como se puede ver en la Figura 4.3.

Para justificar la diferencia de posición de los cortes cónicos entre los nanotubos zigzag metálicos y los nanotubos armchair analizamos los esquemas que se presentan en la Figura 4.4. Mediante líneas verdes se representan las rectas de puntos  $k$  admisibles y en azul aquellos que pertenecen

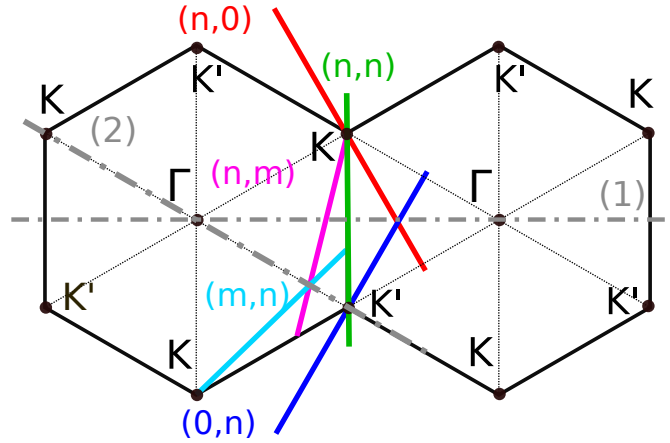


a la primera zona de Brillouin de cada uno de los nanotubos. En ambos casos se observa que, la disposición espacial de dichas rectas con respecto a la dirección  $\Gamma - K$ , hace que el plegamiento de los puntos  $K$  se produzca en puntos distintos del espacio recíproco.



**Figura 4.4:** Izq: Plegamiento de los conos de Dirac situados en los puntos  $K$  y  $K'$  en el punto  $k = \pm 2\pi/3|\vec{T}|$  del espacio recíproco del nanotubo (5,5). Dcha: Plegamiento de los conos de Dirac situados en los puntos  $K$  y  $K'$  en el punto  $k = 0$  del espacio recíproco del nanotubo (3,0). Notar que ambas celdas hexagonales están giradas una con respecto de la otra, ver Figura 4.12.

Según la explicación llevada a cabo en el capítulo 2, acerca de la relación entre el número de bandas de cada nanotubo, y el número de hexágonos presentes en su celda unidad ( $n^o$  de bandas de conducción/valencia igual a  $N_H$ ), se tiene que los valores correspondientes para los nanotubos anteriores son 18 para el nanotubo (9,0), 20 para el nanotubo (10,0) y 10 para el nanotubo (5,5). Sin embargo, en los diagramas de las Figuras 4.2 y 4.3, se observan 10, 11 y 6 bandas de valencia/conducción respectivamente. Este hecho se debe a que parte de las bandas se encuentran degeneradas por simetría [6], lo cual está relacionado con la dirección de las líneas de puntos admisibles, con respecto a los hexágonos de la red recíproca del grafeno.



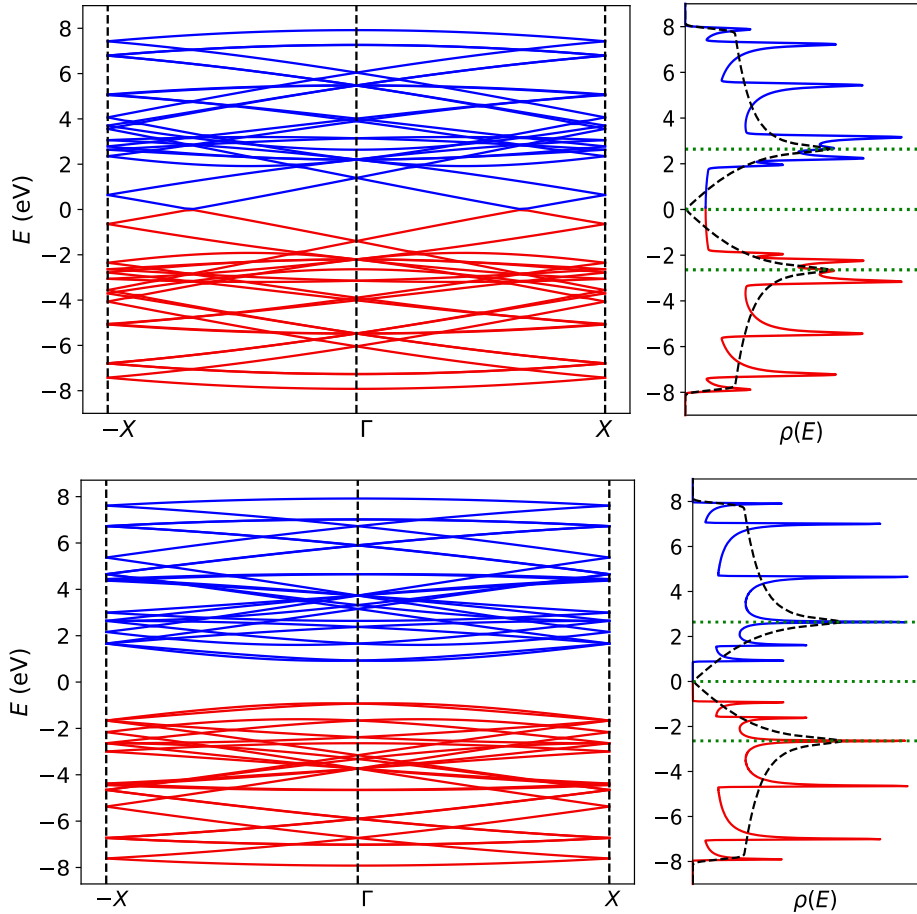
**Figura 4.5:** Diagrama que muestra la equivalencia del estado fundamental para nanotubos isómenos especulares, mediante la aproximación de zone folding

Los nanotubos quirales suponen un caso intermedio a los dos anteriores. Este tipo de nanotubos, para los que se ha producido una ruptura de simetría con respecto del eje del nanotubo, se presentan en dos estructuras especulares, cuyo estado fundamental es el mismo. La justificación a este hecho aparece reflejada en el esquema de la Figura 4.5. En verde se representa una de las líneas de puntos admisibles para un nanotubo (n,n) y en rojo y azul, las líneas de puntos admisibles asociadas a los nanotubos (n,0) y (0,n), que son imágenes especulares y equivalentes vía una simetría con respecto del plano (1). Por tanto, van a dar lugar al mismo plegamiento de las bandas del grafeno y al mismo estado fundamental. Análogamente, se muestran en el mismo dibujo líneas de puntos admisibles

para dos nanotubos quirales  $(n,m)$  y  $(m,n)$  con  $n > m$ , que son equivalentes por simetría con respecto al plano (2). Por tanto, cualquier par de nanotubos que sean imágenes especulares van a tener el mismo estado fundamental independientemente de su quiralidad.

En la Figura 4.6 se muestran los diagramas de bandas y densidad de estados de una serie de nanotubos quirales. En primer lugar se comprueba de forma inmediata, que los diagramas correspondientes a nanotubos que son imágenes especulares en efecto coinciden (curvas azul y roja en cada una de las gráficas). Debido a la simetría entre las bandas de valencia y de conducción se han dispuesto los diagramas juntos en la misma gráfica, para hacer más fácil su comprobación.

Dentro de la Figura 4.6, la primera gráfica se corresponde con la pareja de nanotubos  $(5,2)$  y  $(2,5)$ . La diferencia entre los índices de ambos nanotubos es múltiplo de tres, y por tanto se trata de nanotubos metálicos. En efecto se observa tanto en el diagrama de bandas, como en la densidad de estados, un gap no nulo entre las bandas de valencia y conducción. El cruce entre bandas se hace en forma de dos cortes cónicos, situados en las mismas posiciones que los descritos en el caso del nanotubo  $(5,5)$ . Esto no ocurre para todos los nanotubos quirales, ya que hay ejemplos, como el nanotubo  $(9,6)$ , que presenta un solo corte cónico en el punto  $\Gamma$ , como ocurría para el nanotubo  $(9,0)$ . Por tanto no existe un argumento estándar que indique donde se van a disponer los conos de Dirac en los nanotubos quirales. Sin embargo, siempre se van a disponer en posiciones  $K = \pm 2\pi/3|\vec{T}|$ , en cuyo caso habrá dos o en  $k = 0$ , en cuyo caso habrá solo uno.



**Figura 4.6:** Nanotubos tipo quiral. Arriba: Diagrama de bandas y densidad de estados del nanotubo  $(5,2)$  en rojo y del  $(2,5)$  en azul. Ambos nanotubos son metálicos con gap nulo formando dos cruces cónicos situados a  $2/3$  la distancia  $\Gamma - X$ . Abajo: Diagrama de bandas y densidad de estados del nanotubo  $(4,2)$  en rojo y del  $(2,4)$  en azul. Ambos nanotubos son semiconductores con gap no nulo en el punto  $\Gamma$ . El nivel de Fermi se localiza en el cero de energías. En rojo y azul la DOS de los nanotubos, donde se ven las singularidades de Van-Hove y en negro la DOS del grafeno.

Por otro lado, en la segunda gráfica, que se corresponde con los nanotubos  $(4,2)$  y  $(2,4)$ , no se produce intersección entre las bandas de valencia y de conducción, lo que da lugar a un valor nulo

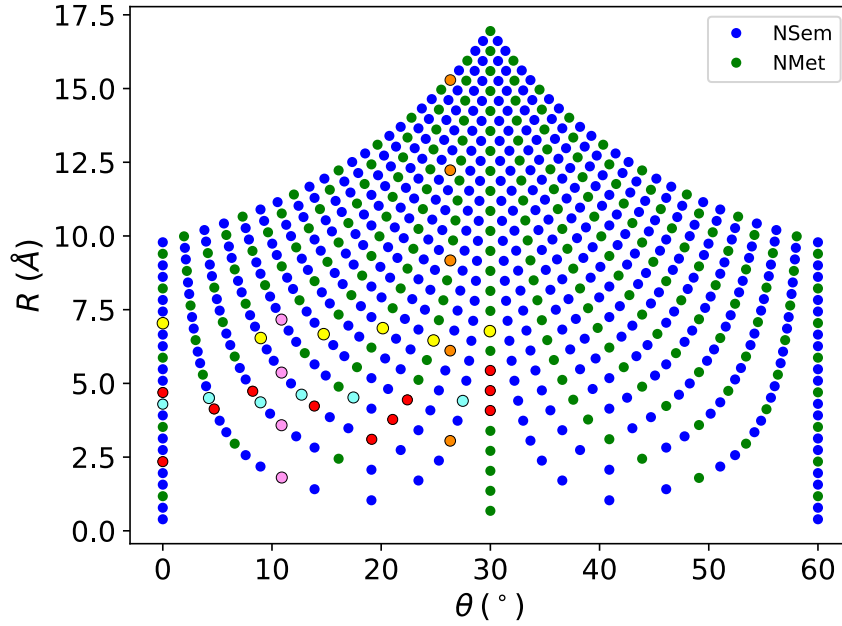


de la densidad de estados en un entorno de la energía de Fermi. Este resultado responde a el hecho de que la diferencia entre los índices de los nanotubos es dos, y por tanto no múltiplo de tres.

Cabe destacar que para todos los nanotubos semiconductores, en particular para los ejemplos que se presentan en las Figuras 4.2 y 4.6, la posición del gap es siempre el punto  $\Gamma$ , tal y como se argumentó en el capítulo 2, a partir de la ecuación (2.3.7). Se trata además de un gap directo debido a la simetría de las bandas de valencia y de conducción.

#### 4.2.1.2 Magnitudes dependientes de la geometría

Para tener un diagrama que nos permita analizar la distribución de radios respecto al ángulo quiral, algo que será muy importante en nuestro estudio del transporte, se ha creado la Figura 4.7.



**Figura 4.7:** Distribución de los nanotubos en función de su radio y su quiralidad para índices  $n$  y  $m$  entre 1 y 25. En azul oscuro se representan los nanotubos semiconductores y en verde oscuro los nanotubos metálicos. Los demás colores se corresponden a los nanotubos utilizados para realizar los estudios descritos en las secciones siguientes.

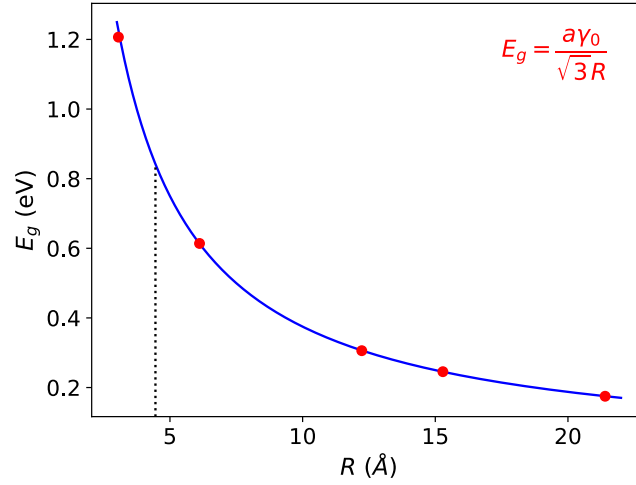
A primera vista se observa que la distribución de puntos no es aleatoria, sino que sigue una distribución en forma de candelabro, que presenta una simetría con respecto al ángulo  $\theta = 30^\circ$ , para los nanotubos armchair. Los puntos azules (oscuros) se corresponden con nanotubos semiconductores, mientras que los verdes (oscuros), se corresponden con nanotubos con nanotubos metálicos.

La distribución está formada por una serie de líneas curvas de puntos del mismo color (verde o azul), cuya pendiente va aumentando tendiendo a la vertical (límite del grafeno, radio infinito y equivalencia para todos los valores de  $\theta$ ). Las líneas se van alternando, de forma que por cada una verde hay dos azules, de forma que se verifica la probabilidad  $2/3$  para nanotubos semiconductores, frente a  $1/3$  de nanotubos metálicos. La tendencia creciente de la pendiente hace que los puntos se vayan juntando cada vez más, tendiendo a una distribución continua. Esto hace que a medida que el radio aumenta, sea más fácil encontrar nanotubos con quiralidades más próximas o incluso coincidentes. Este hecho será importante a la hora de estudiar la dependencia de diferentes magnitudes como el tamaño del gap, el comportamiento de las singularidades de Van-Hove o las corrientes producidas por un campo eléctrico, en función de la dirección del vector quiral.

Esta gráfica muestra además, de forma clara, la simetría existente entre los nanotubos  $(n,m)$  y  $(m,n)$ , que se encuentran en posiciones simétricas con respecto a la vertical  $\theta = 30^\circ$ .

Una propiedad importante de los nanotubos de carbono es la dependencia que existe entre su naturaleza metálica o semiconductora y la dirección de plegamiento, ver la ecuación (2.3.4). Esto hace que se estén realizando estudios que tratan de utilizar estas estructuras derivadas del grafeno

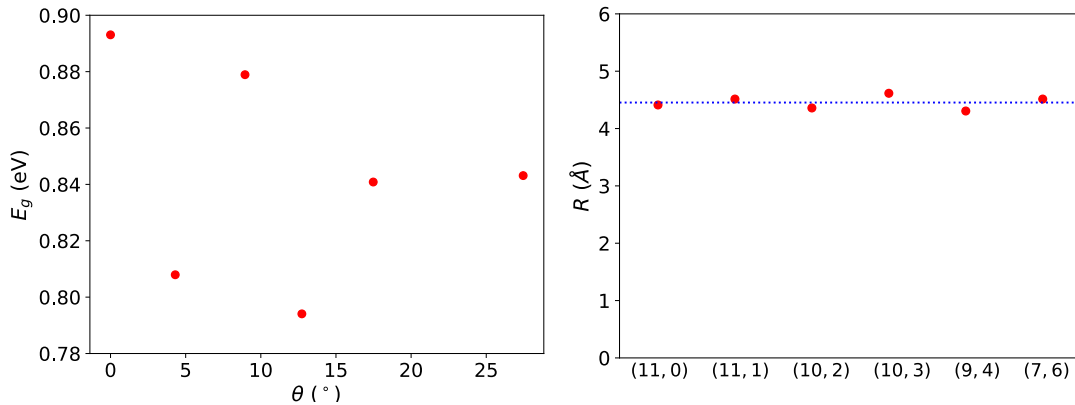
para el diseño de una nueva generación de dispositivos electrónicos, en los que se reemplaza el silicio por este tipo de materiales [10]. Para ello es importante que la magnitud del gap sea controlable y tenga una expresión conocida.



**Figura 4.8:** Dependencia de la energía de gap de los nanotubos semiconductores con el radio del nanotubo. En rojo se muestran los resultados de la simulación (correspondientes a la familia de nanotubos en naranja de la Figura 4.7) y en azul la curva dada por la ecuación 2.3.8.

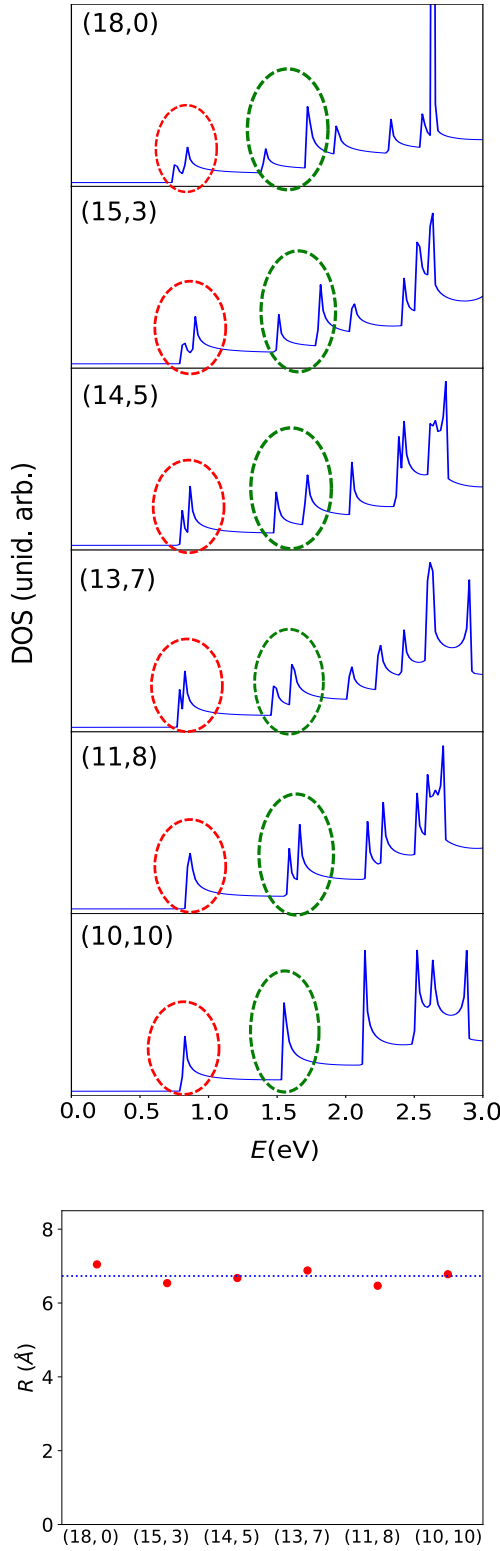
En la Figura 4.8, se observa que la curva teórica de la energía de gap obtenida mediante la aproximación lineal, reproduce de forma muy buena la tendencia de los resultados simulados mediante segundos principios. En este caso los nanotubos presentan el mismo ángulo quiral.

Ahora interesa estudiar la dependencia con la quiralidad. En la Figura 4.7 se observa que debido a la forma de la distribución de puntos, para valores pequeños del radio, es complicado encontrar nanotubos que presenten igual radio para diferentes valores del ángulo quiral. Por tanto se han tomado de forma aproximada, siguiendo los sistemas marcados en azul claro.



**Figura 4.9:** Izq: Dependencia de la energía de gap de los nanotubos semiconductores con el ángulo quiral. En rojo se muestran los resultados de la simulación (correspondientes a la familia de nanotubos en azul claro de la Figura 4.7). Dcha: Comprobación de la aproximación de radios similares.

En la Figura 4.9, se muestra que no existe una distribución clara más allá de la contribución de las pequeñas discrepancias en el radio, que se hacen muy visibles, ya que la dependencia  $E_g(R)$  decrece con una pendiente muy grande para radios pequeños (hasta 10 Å) en un entorno del radio promedio de los nanotubos estudiados. Esto supone una limitación del modelo de enlace fuerte a primeros vecinos cuando lo comparamos con primeros principios [6], ya que no es capaz de reproducir la dependencia del gap con la quiralidad del nanotubo.



**Figura 4.10:** Arriba: Densidad de estados en función de la energía para diferentes nanotubos metálicos que presentan aproximadamente el mismo diámetro, y distinta quiralidad. Con líneas discontinuas se muestra la división producida en las singularidad de Van Hove a consecuencia de la quiralidad. Abajo: Comprobación de la aproximación de radios similares.

Otra propiedad interesante de los nanotubos de carbono, es la dependencia de la posición de las singularidades de Van Hove con el radio y la quiralidad de los nanotubos.

En la ecuación (2.3.15), se muestra la energía asociada a las líneas de puntos del espacio recíproco, compatibles con las condiciones de contorno de los nanotubos.

Los **nanotubos metálicos** verifican que  $n-m = 0 \bmod 3$ . Sustituyendo esta expresión en la ecuación (2.3.15) y teniendo en cuenta que  $2d_t = 2\pi|\vec{C}_h|$  se obtiene,

$$|E_q| = \left( \frac{\gamma_0 a_{cc}}{d_t} \right) 3q \quad (4.2.1)$$

Dado que en la aproximación de Zone Folding, tanto el diagrama de bandas como la densidad de estados son simétricas para energías positivas y negativas (considerando la energía de Fermi en el origen de energías), se tiene que la diferencia de energías entre la primera singularidad que aparece para energías positivas, y la primera que aparece para energías negativas, responde a la siguiente expresión [35].

$$E_{11}^M(d_t) = E_1 - E_{-1} = \frac{6a_{cc}\gamma_0}{d_t} \quad (4.2.2)$$

ya que  $E_0$  se corresponde con la energía de Fermi.

Por otro lado los **nanotubos semiconductores** verifican que  $n-m = \pm 1 \bmod 3$ . Procediendo análogamente al caso anterior, se obtiene la siguiente expresión.

$$|E_q| = \left( \frac{\gamma_0 a_{cc}}{d_t} \right) (3q \pm 1) \quad (4.2.3)$$

Entonces, se tiene que la diferencia de energías entre la primera singularidad que aparece para energías positivas, y la primera que aparece para energías negativas, responde a la diferencia entre las expresiones obtenidas al considerar  $q = 0$  en la ecuación anterior [35].

$$E_{11}^S(d_t) = E_{0+} - E_{0-} = \frac{2a_{cc}\gamma_0}{d_t} \quad (4.2.4)$$

De las ecuaciones (4.2.2) y (4.2.4), se deduce que,

$$E_{11}^M(d_t) = 3E_{11}^S(d_t) \quad (4.2.5)$$

Además se obtiene una dependencia inversamente proporcional de la posición de la primera singularidad de Van-Hove con el diámetro del nanotubo. Cuando la aproximación lineal de la energía con respecto a  $k$  deja de ser válida, la posición de los picos comienza a depender también de la quiralidad del nanotubo [35].

$$|\vec{K}_1| = \frac{2}{d_t} \quad (4.2.6)$$

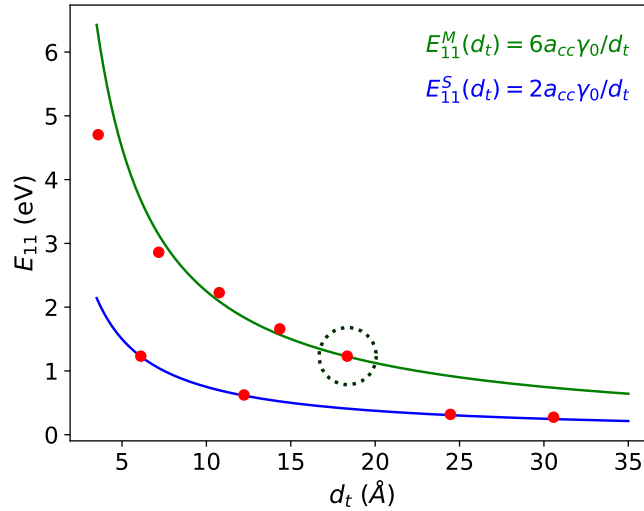
Teniendo en cuenta la expresión, del vector  $\vec{K}_1$ , que mide la distancia entre líneas accesibles del espacio recíproco de los nanotubos (ver eq. 2.2.8), el módulo del mismo es

inversamente proporcional al diámetro del nanotubo. Para nanotubos de diámetro pequeño, la aproximación de dispersión lineal para la energía ya no es correcta. A partir de las relaciones anteriores se deduce la relación entre las posiciones de los sucesivos picos singulares.

$$E_{11}^M = 3a_{cc}|\vec{K}_1|; \quad E_{11}^S = a_{cc}|\vec{K}_1| \implies E_{ii}^M = iE_{11}^M; \quad E_{jj}^S = jE_{11}^S \text{ para } j \neq 0 \bmod 3 \quad (4.2.7)$$

En la Figura 4.11 se muestran los resultados obtenidos de la diferencias energías  $E_{11}$  en función del diámetro, para las familias de nanotubos  $F_1$ : (4,1), (8,2), (12,3) y (16,4) y  $F_2$ : (5,4), (10,8), (15,12), (20,16), (25,20) y (35,28). Los nanotubos de la primera familia son todos metálicos, mientras que los de la segunda familia son semiconductores, a excepción del nanotubo (15,12). Mediante puntos rojos se indican los resultados de las simulaciones y con líneas continuas las tendencias de las expresiones teóricas para metales y semiconductores que vienen dadas por las ecuaciones (4.2.2) y (4.2.4).

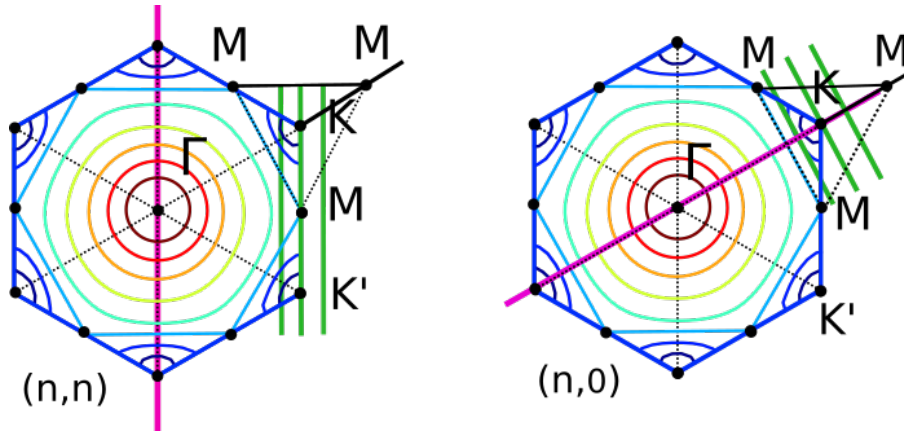
En los resultados se observa por un lado que el nanotubo (15,12), presenta una dependencia  $E_{11}(d_t)$ , que responde a la tendencia característica de los materiales metálicos (punto rojo rodeado con línea discontinua). Por otro lado también se observa una discrepancia en el punto correspondiente al nanotubo de diámetro menor, el (4,1); lo que se debe, tal y como se ha mencionado anteriormente a el hecho de que la aproximación lineal que se ha empleado para deducir las expresiones de las curvas teóricas, deja de ser válida para nanotubos de diámetro pequeño.



**Figura 4.11:** Dependencia inversamente proporcional entre el diámetro del nanotubo y la distancia en energías entre la singularidad de Van Hove de mayor energía de la banda de valencia y la singularidad de menor energía de la banda de conducción. Con puntos rojos se muestran los resultados de la simulación. En azul y verde se muestran las expresiones teóricas, en aproximación lineal, para nanotubos metálicos y semiconductores respectivamente.

Por otro lado se observa, tal y como se muestra en la Figura 4.10, una división en los picos que se producen en la densidad de estados de materiales 1D metálicos. Este efecto se conoce como deformación trigonal (*trigonal warping effects*) y presenta una fuerte dependencia con el ángulo quiral. En la Figura 4.10 se representa la densidad de estados para seis nanotubos con ángulos quirales  $\theta = 0^\circ, 8.9^\circ, 14.7^\circ, 20.2^\circ, 24.8^\circ$  y  $30^\circ$  (de arriba hacia abajo). Mediante líneas discontinuas rojas y verdes se representan, respectivamente, la primera y la segunda singularidad de Van Hove de la banda de conducción, situadas entorno a  $E = 0.9$  eV y  $E = 1.7$  eV. La posición del segundo pico es aproximadamente el doble que la del primero, verificando la relación 4.2.7. Además se cumple que la división es mayor para el segundo pico que para el primero, en cada uno de los nanotubos donde se produce el efecto. La separación es tanto mayor cuanto menor es el ángulo quiral, alcanzando un máximo de separación por tanto para los nanotubos zigzag. Para los nanotubos armchair no se produce separación.

La razón física de este efecto se remonta al plegamiento de las bandas de grafeno dentro del espacio recíproco, que son a su vez el origen de la propia singularidad. Cabe destacar, que este efecto solo se produce en nanotubos metálicos. En la Figura (4.12) se representan los contornos equienergéticos del grafeno, y en verde tres de las zonas de máxima simetría asociadas a líneas de puntos  $k$  del espacio recíproco admisibles para la geometría de los nanotubos armchair (izquierda) y zigzag (derecha). La energía mínima a lo largo de cada una de las dos rectas separadas a la misma distancia (a la derecha y a la izquierda) de aquella que cruza el cono de Dirac, se corresponde con las posiciones de energía de las singularidades de Van Hove. Aunque la distancia entre cada una de las rectas y el punto  $K$  es la misma, estas son en general no equivalentes en la red recíproca del grafeno y, por lo tanto, pueden tener un mínimo de energía diferente entre sí [35], lo que produce una división de la singularidad en dos picos diferentes.



**Figura 4.12:** Izq. Nanotubo armchair  $(n,n)$ . Dcha. Nanotubo zigzag metálico  $(3n,0)$ . Con líneas curvas se muestran los contornos equienergéticos de la superficie energética del grafeno en el espacio recíproco, formada por las bandas  $\pi$ . Con líneas verdes se muestran tres de las líneas de puntos  $k$  admisibles con las condiciones periódicas de contorno de los nanotubos. La línea rosa muestra el eje de simetría del espacio recíproco de los nanotubos<sup>1</sup>.

Para justificar el porque se produce una división en nanotubos tipo zigzag y no en nanotubos armchair, nos fijamos en el esquema de la Figura 4.12. Cuando trazamos líneas equienergéticas cerca del punto  $K$ , obtenemos contornos circulares para pequeños valores de  $\vec{k}$  cerca de los puntos  $K$  y  $K'$  en la zona de Brillouin, pero para valores de  $k$  grandes, el contorno equienergético se convierte en un triángulo, que conecta los tres  $M$  puntos más cercanos al punto  $K$  (deformación trigonal). En el dibujo de la izquierda se muestra que la posición de energía mínima para el nanotubo  $(n,n)$ , se desplaza desde el punto más cercano al punto  $K$  a las líneas que conectan  $K$  y los dos puntos  $M$  superiores. Por otro lado, en el dibujo de la derecha se muestra que la posición de energía mínima para el nanotubo  $(3n,0)$ , se encuentran en la línea que conecta el punto  $K$  con el punto  $\Gamma$  y en la línea que conecta el punto  $K$  con el punto  $M$  en la dirección opuesta. Teniendo en cuenta que la relación  $E(k)$  es diferente en las direcciones  $K - \Gamma$  y  $K - M$  (ver diagrama de bandas Figura 4.1), ambas tendrán asociadas distinta energía mínima, aunque la distancia en el espacio recíproco entre ambos puntos sea la misma, lo que produce una división en la singularidad.

Los nanotubos quirales suponen un caso intermedio a las dos situaciones que se acaban de plantear. Cuanto menor es el ángulo quiral, mayor es el ángulo que forma la primera zona de Brillouin del nanotubo con la vertical y por tanto existe una mayor diferencia entre las dispersiones que se producen en ambas líneas vecinas, lo que ocasiona una mayor diferencia de energías entre los dos picos generados en cada división de Van Hove.

Por otro lado, para los nanotubos semiconductores, los puntos  $K$  se sitúan a  $\vec{K}_1/3$  y  $2\vec{K}_1/3$  de las líneas de puntos admisibles contiguas, por lo que contribuyen a picos distintos de la densidad de

<sup>1</sup>Los esquemas de esta figura se han realizado basandose en las figuras 1 y 5 presentes en el physical review de la referencia [35]

estados,  $E_{11}^M$  y  $E_{22}^M$  respectivamente, por lo que no se produce ninguna división entre los picos de las singularidades. Sin embargo, si se puede producir una división del espectro de picos de la densidad de estados si se aplican campos magnéticos muy intensos en la dirección del eje del nanotubo [35].

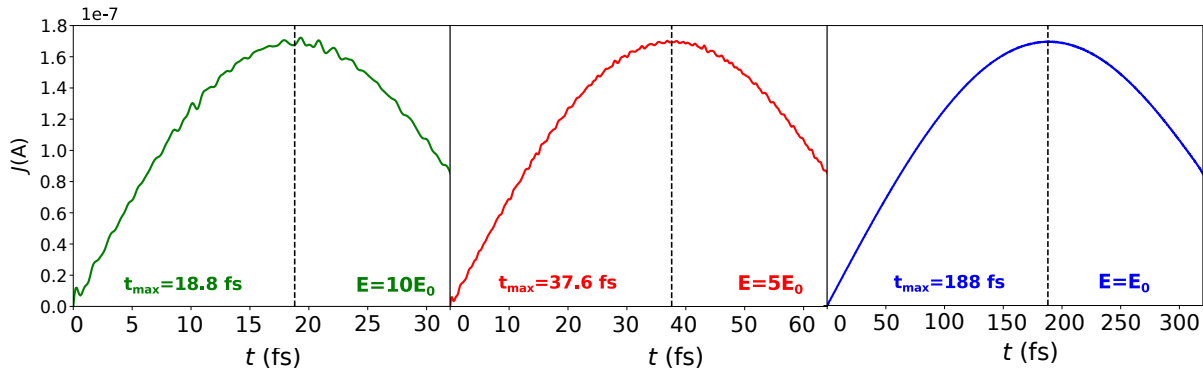
#### 4.2.2 Estudio de la dinámica en nanotubos de carbono

Una vez se ha realizado un estudio del estado fundamental de los distintos tipos de nanotubos, se van a realizar una serie de simulaciones del transporte de carga desde el punto de vista de los métodos de segundos principios para sistemas que evolucionan con el tiempo. Estos resultados son completamente originales de este trabajo.

Previamente, se ha realizado un estudio sobre los parámetros característicos de la simulación, para garantizar la estabilidad y correcta convergencia de los métodos numéricos involucrados en el proceso. Los parámetros más importantes son el potencial  $U_0$  del modelo de segundos principios, que se añade para tratar de neutralizar las acumulaciones de carga que se producen en el sistema debido a la aritmética de punto flotante que se utiliza para resolver las ecuaciones que describen la física del sistema; el parámetro densificación, que controla el cálculo numérico de la matriz de densidad a partir de la matriz de densidad en el equilibrio y el paso de integración  $t_0$ .

Para realizar un estudio del transporte se va a calcular la corriente electrónica, que viene dada por la expresión (3.3.7). Si el material simulado no presenta imperfecciones, la corriente debe describir un comportamiento senosoidal en forma de oscilación de Bloch (ver sección 2.4). Los parámetros de densificación,  $U_0$  y  $t_0$ , se van a tomar de forma que el resultado de la simulación responda a este comportamiento. Realizando pruebas entre diferentes valores, finalmente se han fijado una densificación de 50,  $U_0 = 5$  eV y  $t_0 = 0.001$  fs, que se mantendrán fijos para la realización de los cálculos correspondientes a los resultados siguientes.

Con respecto a estos parámetros han surgido algunas de dificultades. El potencial  $U_0$  no se introdujo desde el principio en el modelo, lo que derivó en una alta inestabilidad numérica en los resultados. Además, el parámetro de densificación es bastante elevado y se ve involucrado en un algoritmo de complejidad factorial [28], por lo que el considerar un valor tan grande hace que el tiempo de cálculo de la corriente sea bastante grande (varias horas en algunos casos), para tratarse de un cálculo de segundos principios.



**Figura 4.13:** Dependencia de la corriente con el tiempo para el nanotubo (10,1). Se ha generado mediante un campo eléctrico constante en la dirección paralela al eje del nanotubo. Para el módulo del campo se han analizado tres valores distintos:  $E = E_0$ ,  $E = 5E_0$  y  $E = 10E_0$ , siendo  $E_0 = 5.14 \cdot 10^7$  V/m. Notar el cambio de escala en el eje x.

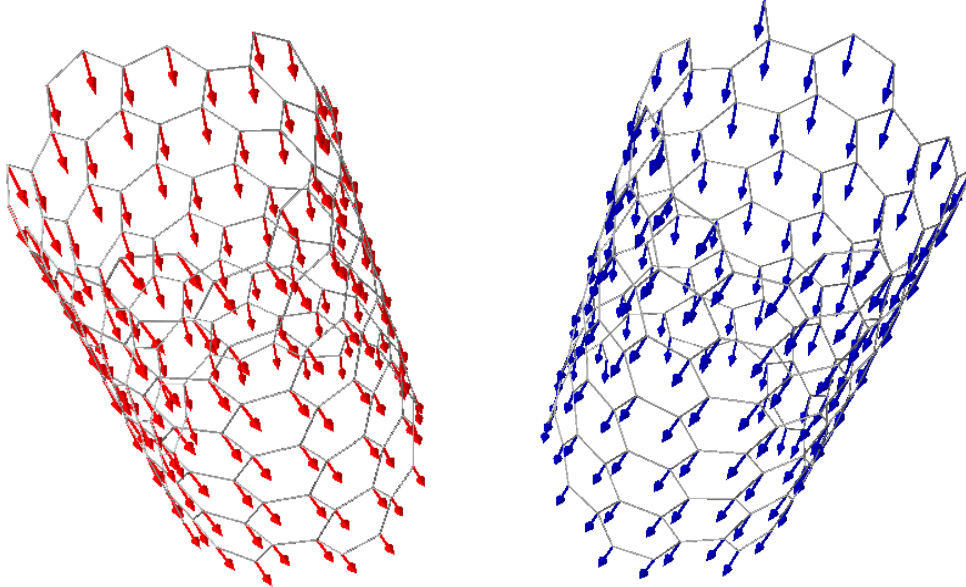
El estudio del transporte de carga se va a llevar a sobre nanotubos metálicos, pues son aquellos que presentan mayor conductividad. El primer paso consiste en determinar cual es el valor del campo más conveniente para realizar el estudio. En la Figura 4.13 se representa la corriente en función del tiempo para el nanotubo (10,1), en forma de oscilación de Bloch, generada para tres campos eléctricos de módulo  $E = E_0$ ,  $5E_0$  y  $10E_0$ , con  $E_0 = 5.14 \cdot 10^7$  V/m.



Si analizamos las tres gráficas de forma simultánea, se observa que cuanto mayor es la intensidad del campo, mayor es la inestabilidad de la oscilación de Bloch. La curva azul, correspondiente al campo  $E_0$ , presenta unas irregularidades lo suficientemente pequeñas como para no afectar de forma significativa en los resultados, por lo que será este el valor del campo eléctrico que se utilizará para los estudios realizados posteriormente. Además, en la figura anterior se observa también que el periodo es inversamente proporcional a la intensidad del campo aplicado, lo cual es compatible con la ecuación 2.4.1. Sin embargo la amplitud de la oscilación es independiente de la intensidad del campo aplicado, así como su distribución en componentes longitudinal, radial y tangencial. Esto permite deducir que la distribución en componentes tiene un origen puramente geométrico, que depende directamente del procedimiento de plegado que se lleva a cabo en la construcción del nanotubo a partir de la lámina de grafeno.

#### 4.2.2.1 Análisis corriente local por componentes. Nanotubos (8,5) y (5,8)

A continuación se van a mostrar los resultados obtenidos del cálculo de la corriente local en la pareja de enantiómetros (8,5) y (5,8), que presentan ángulos quirales  $22.41^\circ$  y  $37.59^\circ$  respectivamente ( $\theta$  y  $60^\circ$ ). Los datos a partir de los cuales se realizan las gráficas siguientes, se han obtenido para el máximo de la oscilación de Bloch de la corriente en función del tiempo.



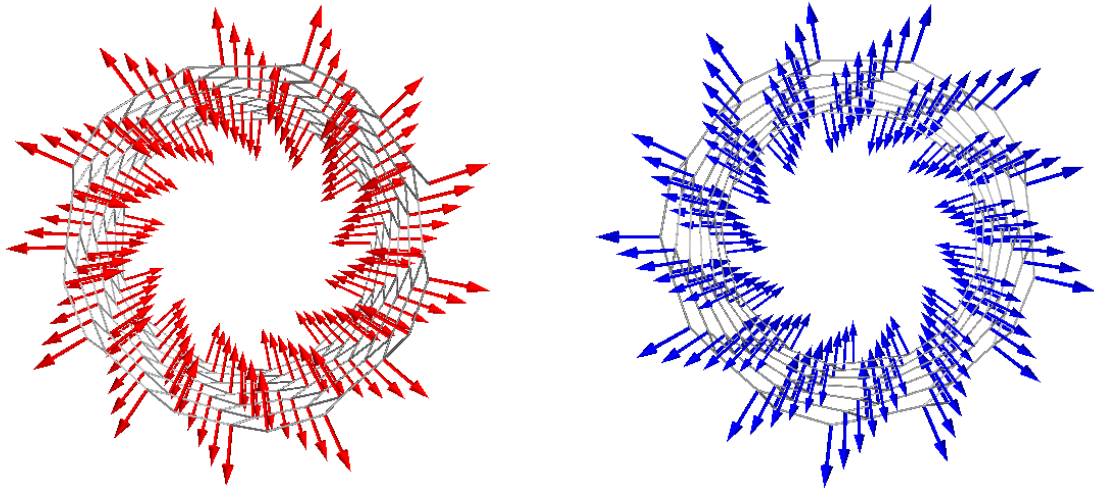
**Figura 4.14:** Corriente local generada por el campo eléctrico  $\vec{E}$  aplicado en el eje del nanotubo, en los diferentes átomos de carbono que lo componen. Izq: Nanotubo (8,5). Dcha: Nanotubo (5,8).

En la Figura 4.14 se representa gráficamente para cada átomo de los nanotubos (8,5), en rojo y (5,8), en azul, una flecha que representa la corriente local que se genera en dicho átomo por la acción del campo eléctrico aplicado en el eje del nanotubo. Se observa que en ambos casos, la dirección de la corriente es mayoritariamente vertical, en sentido contrario al campo eléctrico aplicado, lo que se debe a que se produce debido al transporte de carga electrónica, que presenta carga negativa.

A primera vista no se observan diferencias notables entre ambos nanotubos. Para tratar de observar los cambios que genera la ruptura de simetría debido a la naturaleza quiral de la pareja de nanotubos, se va a descomponer la corriente local en las componentes longitudinal, radial y tangencial, tal y como se muestran en la ecuación 2.5.2.

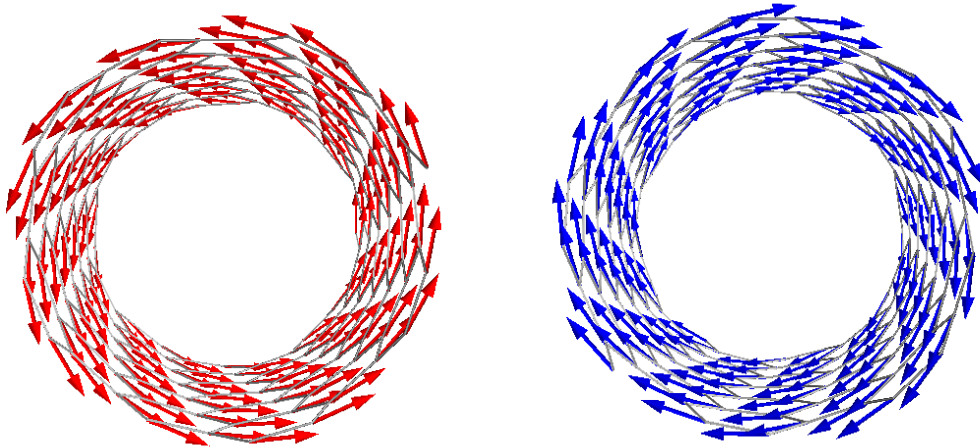
En la Figura 4.15 se representa la componente radial de la corriente local. En primer lugar cabe destacar la presencia de átomos con componente radial positiva (flecha con dirección saliente con respecto a la superficie del nanotubo) y átomos con componente radial negativa (flecha con dirección entrante). Se ha comprobado que dado un átomo del nanotubo con corriente radial positiva, sus

tres primeros vecinos, presentan componente radial negativa y viceversa. Este hecho tiene una justificación geométrica que se expondrá más adelante.



**Figura 4.15:** Representación de la componente radial de la corriente local, vista en el plano  $z^+=0$ . Nanotubo (8,5) en rojo y nanotubo (5,8) en azul.

En esta gráfica ya se comienzan a notar diferencias entre ambos nanotubos. Si se analiza la tendencia de giro de las flechas, se observa que tienen sentidos opuestos, a izquierdas para el nanotubo (8,5) y a derechas para el nanotubo (5,8). Esto se debe a la diferencia de plegamiento en la lámina de grafeno que se lleva a cabo para construir cada uno de los nanotubos.



**Figura 4.16:** Representación de la componente tangencial de la corriente, vista en el plano  $z^+=0$ . Nanotubo (8,5) en rojo y nanotubo (5,8) en azul.

Esta tendencia se hace aún más notable cuando se analiza la componente tangencial de la corriente, que se representa para cada uno de los nanotubos en la Figura 4.16. En este caso se observa que para cada uno de los nanotubos, la componente tangencial de la corriente en cada átomo gira en el mismo sentido. Este hecho prueba que el nanotubo (8,5) es levógiro, pues presenta un sentido de giro hacia la izquierda (contrario a las agujas del reloj), sentido positivo con respecto al vector  $\vec{u}_t$ , que aparece representado en la Figura 2.7; y el nanotubo (5,8) es dextrógiro, pues por el contrario, presenta un sentido de giro hacia la derecha (a favor de las agujas del reloj), sentido negativo con respecto al vector  $\vec{u}_t$ . En esta imagen además, se puede comprobar con facilidad la quiralidad de los nanotubos, ya que se puede ver que no son superponibles.



Sin embargo, es claro que existe una simetría entre ambos nanotubos. En primer lugar se verifica, que la corriente longitudinal es la misma en ambos casos al igual que la componente radial en valor absoluto, ya que como se ha indicado anteriormente, presenta signos alternados dentro del mismo nanotubo. Por otro lado, se verifica que la componente tangencial presenta igual valor pero sentidos opuestos para cada nanotubo.

$$J_{\text{long}}(8, 5) = -2.58 \cdot 10^{-4} A; \quad |J_{\text{rad}}|(8, 5) = 1.05 \cdot 10^{-5} A; \quad J_{\text{tang}}(8, 5) = 3.55 \cdot 10^{-5} A$$

$$J_{\text{long}}(5, 8) = -2.58 \cdot 10^{-4} A; \quad |J_{\text{rad}}|(5, 8) = 1.05 \cdot 10^{-5} A; \quad J_{\text{tang}}(5, 8) = -3.55 \cdot 10^{-5} A$$

Cabe destacar que el valor de las tres componentes de la corriente (en valor absoluto) es el mismo en cada uno de los átomos del nanotubo, salvo errores de redondeo de origen numérico. Este hecho se repite en cada uno de los ejemplos que se ha estudiado y se debe a que en la simulación se está partiendo de la hipótesis de que se trabaja con un cristal perfecto.

#### 4.2.2.2 Corriente local vs radio y quiralidad. Campo magnético y autoinducción

Seguidamente se estudiará el efecto del radio y la quiralidad del nanotubo. Para ello se realizan simulaciones para los nanotubos representados en rojo y rosa en la Figura 4.7. Los resultados se presentan en la Tabla 4.1.

(n,m)	R/Å	$\theta/^\circ$	$J_{\text{long}}/A$	$ J_{\text{rad}} /A$	$J_{\text{tang}}/A$	B/T	L/ ( $\Phi_0/A$ )
(4,1)	1.79	10.89	$-6.95 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$	$9.08 \cdot 10^{-5}$	4.91	$-4.11 \cdot 10^{-3}$
(6,0)	2.35	0.0	$-5.47 \cdot 10^{-4}$	$8.03 \cdot 10^{-5}$	$10^{-18}$	$10^{-14}$	$-10^{-17}$
(6,3)	3.11	19.11	$-3.78 \cdot 10^{-4}$	$2.78 \cdot 10^{-5}$	$4.98 \cdot 10^{-5}$	4.67	$-7.18 \cdot 10^{-3}$
(6,6)	4.07	30.0	$-2.74 \cdot 10^{-4}$	$10^{-18}$	$10^{-17}$	$10^{-15}$	$-10^{-17}$
(8,2)	3.59	10.89	$-3.49 \cdot 10^{-4}$	$3.13 \cdot 10^{-5}$	$4.85 \cdot 10^{-5}$	5.25	$-8.75 \cdot 10^{-3}$
(8,5)	4.45	22.41	$-2.58 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-5}$	$3.55 \cdot 10^{-5}$	4.75	$-1.07 \cdot 10^{-2}$
(8,8)	5.42	30.0	$-2.05 \cdot 10^{-4}$	$10^{-18}$	$10^{-18}$	$10^{-14}$	$-10^{-16}$
(11,2)	4.75	8.21	$-2.68 \cdot 10^{-4}$	$1.90 \cdot 10^{-5}$	$2.96 \cdot 10^{-5}$	4.23	$-9.29 \cdot 10^{-3}$
(7,7)	4.75	30.0	$-2.35 \cdot 10^{-4}$	$10^{-18}$	$10^{-18}$	$10^{-14}$	$-10^{-16}$
(9,3)	4.23	13.90	$-2.90 \cdot 10^{-4}$	$2.07 \cdot 10^{-5}$	$4.73 \cdot 10^{-5}$	6.04	$-1.21 \cdot 10^{-2}$
(12,0)	4.70	0.0	$-2.75 \cdot 10^{-4}$	$2.07 \cdot 10^{-5}$	$10^{-18}$	$10^{-12}$	$-10^{-15}$
(7,4)	3.78	21.05	$-3.08 \cdot 10^{-4}$	$1.68 \cdot 10^{-5}$	$4.55 \cdot 10^{-5}$	5.18	$-9.77 \cdot 10^{-3}$
(10,1)	4.12	4.72	$-3.11 \cdot 10^{-4}$	$2.62 \cdot 10^{-5}$	$2.02 \cdot 10^{-5}$	2.51	$-4.70 \cdot 10^{-3}$
(12,3)	5.38	10.89	$-2.33 \cdot 10^{-4}$	$1.40 \cdot 10^{-5}$	$3.29 \cdot 10^{-5}$	5.34	$-1.33 \cdot 10^{-2}$
(16,4)	7.18	10.89	$-1.74 \cdot 10^{-4}$	$7.89 \cdot 10^{-6}$	$2.47 \cdot 10^{-5}$	5.35	$-1.79 \cdot 10^{-2}$

**Tabla 4.1:** Radio, ángulo quiral y corriente local por componentes para los nanotubos que aparecen representado en rojo y rosa en la gráfica de la Figura 4.7. Se recoge además el módulo del campo magnético inducido, así como de la autoinducción<sup>2</sup>, obtenidas a partir de las expresiones que se deducen en la sección 2.5 del trabajo.

A partir de los resultados de la tabla anterior se va a realizar un análisis de la dependencia de la descomposición de la corriente local en coordenadas cilíndricas, con la geometría de los nanotubos. Cabe destacar que al haberse realizado ya una discusión previa sobre la diferencia y similitudes de comportamiento en cuanto al transporte entre los nanotubos levógiros y dextrógiros, para la realización de la siguiente discusión únicamente se van a considerar nanotubos de la forma (n,m) con  $n > m$ , y por tanto levógiros.

<sup>2</sup>En las unidades de la autoinducción  $\Phi_0$  representa la cuantificación del flujo magnético. Esta magnitud se obtiene directamente a partir de la constante de Planck y la carga del electrón  $\Phi_0 = h/2e \approx 2.0678 \cdot 10^{-15}$  Wb.

El primer dato a destacar de los resultados anteriores se corresponde con el valor de las distintas componentes de la quiralidad en función del tipo de nanotubo. Si analizamos de forma global todos los resultados, se observa que la componente longitudinal tiene un valor considerablemente mayor que el de las otras dos componentes, superando dicha diferencia en algunos casos el orden de magnitud, cuando las tres componentes son no nulas.

El argumento principal para justificar estos resultados parte de suponer que el transporte de carga entre los diferentes átomos del material se produce a través de los enlaces químicos, ver Figura 2.8, que a su vez son responsables de la estructura tridimensional de los nanotubos.

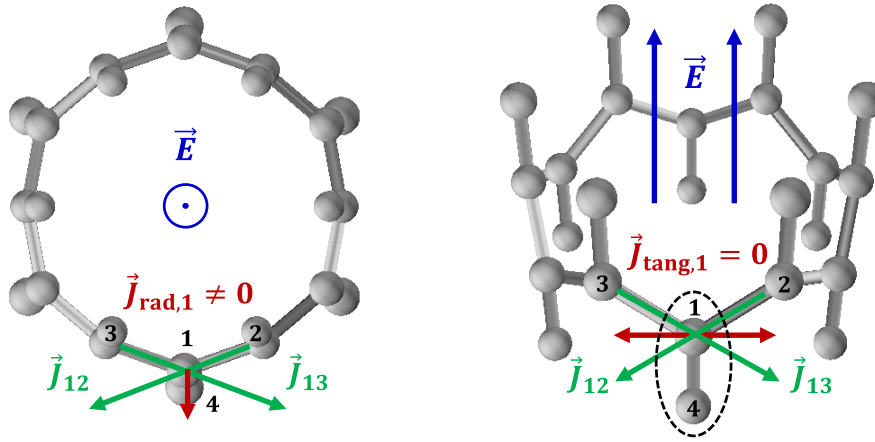


Figura 4.17: Celda unidad del nanotubo de tipo **zig-zag** (6,0).

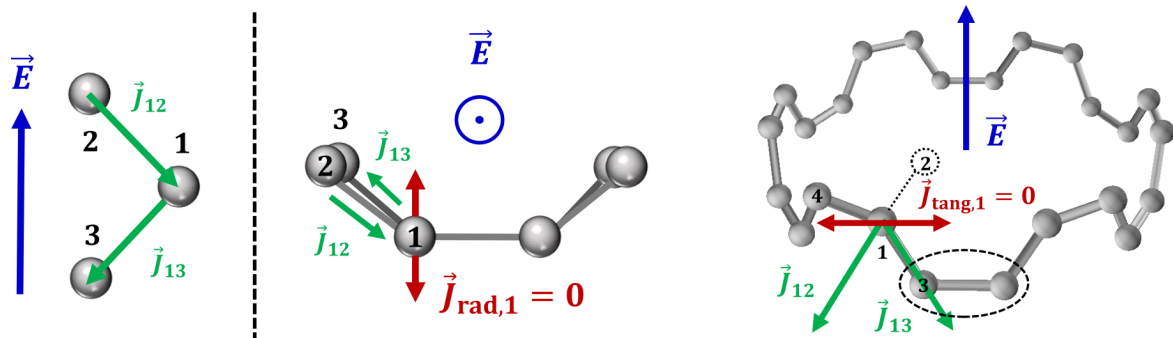
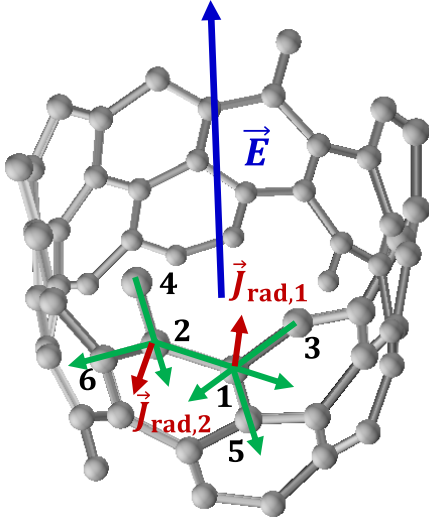


Figura 4.18: Celda unidad del nanotubo de tipo **armchair** (6,6)<sup>3</sup>.

Los nanotubos quirales tienen las tres componentes de la corriente local no nulas. Por otro lado, los nanotubos zigzag de la forma (n,0), presentan componentes longitudinal y radial no nulas, mientras que la componente tangencial es nula. Debido a la precisión de punto flotante utilizada por el código con el que se realizan los cálculos y teniendo en cuenta los ordenes de magnitud de  $10^{-4}$  de la corriente longitudinal, todos los resultados que aparecen en la tabla anterior con un valor inferior a  $10^{-12}$  son considerados cero. Finalmente tenemos los nanotubos armchair de la forma (n,n), que presentan componente longitudinal no nula, y componentes radial y tangencial nulas.

La naturaleza de estos resultados se justifican a partir de los dibujos que se muestran en las figuras 4.17 y 4.18. En verde se muestra la corriente local que se genera debido al transporte de carga a través de los enlaces entre los diferentes átomos. En azul se muestra la dirección del campo eléctrico y en rojo las componentes radial y tangencial resultante para un átomo concreto, denotado por 1. Mediante etiquetas 2, 3 y 4 se indican los primeros vecinos del átomo 1.

<sup>3</sup>Los átomos 1 y 2 se encuentran en la misma posición vertical con respecto al eje de simetría del nanotubo.



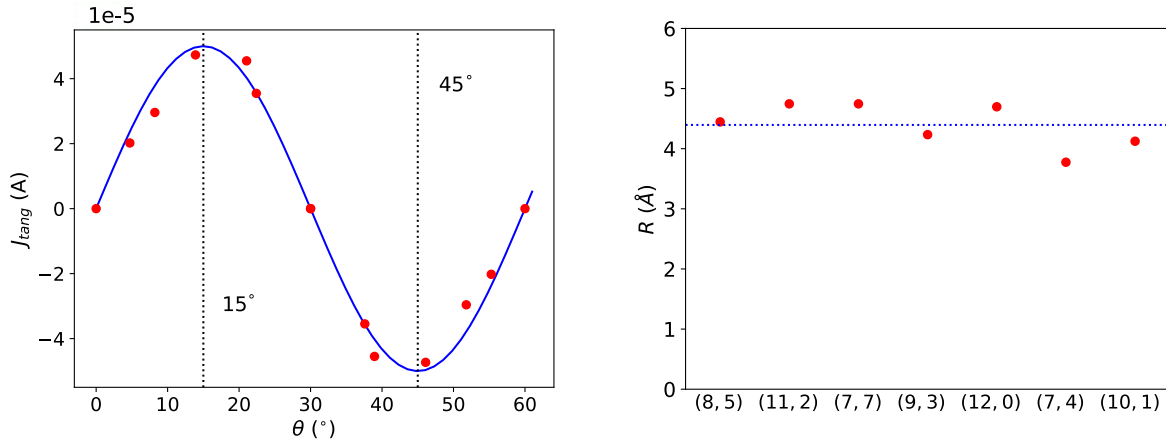
**Figura 4.19:** Celda unidad del nanotubo (8,2) en el que se muestra que la componente radial de la corriente local es opuesta para átomos que son primeros vecinos.

Tal y como se puede ver en las figuras anteriores, la presencia de una eje de simetría paralelo al eje del nanotubo en el caso de los nanotubos no quirales, hace que la componente neta tangencial sea nula sobre cada átomo sea nula, y por tanto la intensidad total que se obtiene al considerar la contribución de todos los átomos también lo sea. Esto tiene un impacto directo en la inducción magnética que es capaz de generar el nanotubo, como se explicará con más detalle más adelante. Los nanotubos quirales se corresponden con una situación intermedia entre los dos casos anteriores.

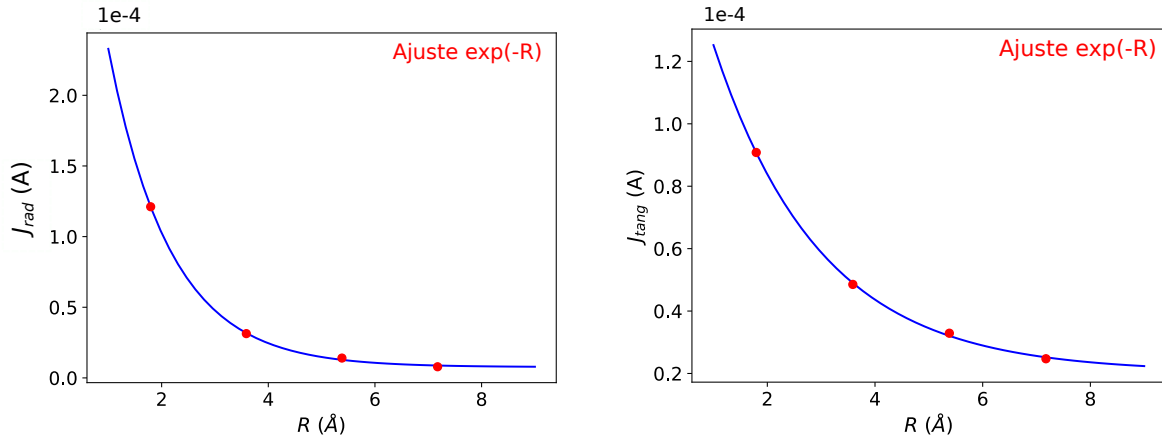
Ahora se considera la familia de nanotubos (n,m) con n fijo y m entero positivo menor que n verificando la condición de nanotubo metálico (ver eq. 2.3.4). Tomamos el caso concreto n=6, y por tanto n=0, 3 y 6. En el caso del nanotubo (6,0), tal y como se muestra en la Figura 4.17, con línea discontinua negra, el enlace que une los átomos 1 y 4 es paralelo al eje z y por tanto al campo eléctrico aplicado. Esto hace que su contribución a la corriente sea puramente en la dirección longitudinal. Por otro lado, el nanotubo (6,6) tiene uno de los enlaces ortogonal al campo aplicado. Este enlace no contribuye al transporte de carga y por tanto no contribuye a la generación de corriente local.

En el caso del nanotubo (6,0) la contribución es máxima a la corriente longitudinal. Para nanotubos quirales, tenemos una situación intermedia, que será tanto mayor cuanto menor es el ángulo quiral (cuanto más cercano se encuentra en nanotubo a la situación de ser zigzag).

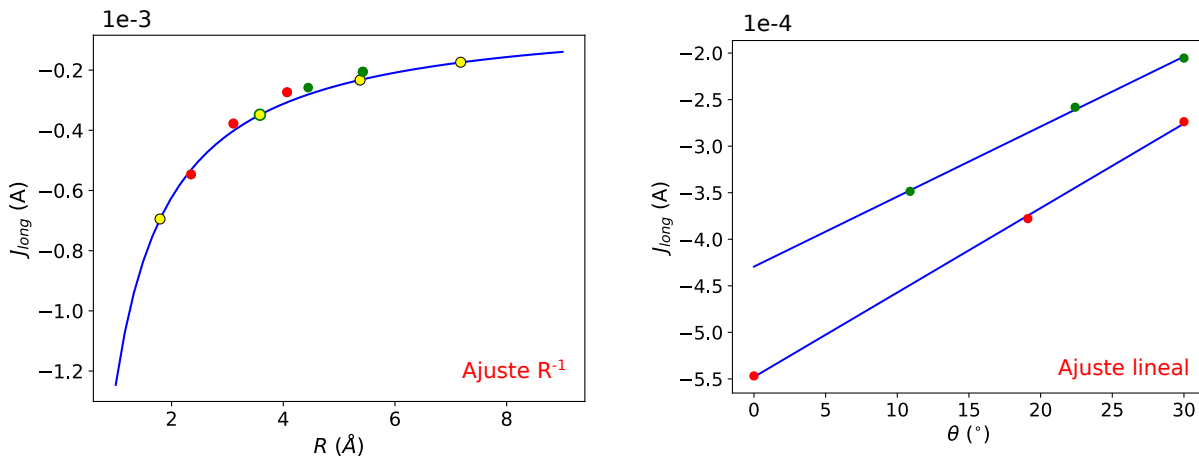
Este argumento de transporte de carga a través de los enlaces químicos también permite justificar la relación entre el sentido de la corriente radial para un átomo y sus tres primeros vecinos. En la Figura 4.19 se muestran en verde las corrientes generadas por el transporte de electrones a los átomos 1 y 2, a través de sus primeros vecinos. Los primeros vecinos de 1 se muestran con números pares y los de 2 con números pares. La disposición espacial de los vectores que representan las corrientes anteriores, dan lugar a corrientes radiales netas en sentidos opuestos en los átomos 1 y 2, tal y como se muestra en el dibujo.



**Figura 4.20:** Izq: Dependencia de la componente tangencial de la corriente local con el ángulo quiral. En rojo se muestran los resultados de la simulación. En azul se muestra la función seno que reproduce la tendencia de los puntos. Los nanotubos representados presentan radio similar y distinto ángulo quiral. Dcha: Comprobación de la aproximación de radios similares.



**Figura 4.21:** Izq: Dependencia de la componente radial de la corriente local con el radio. Dcha: Dependencia de la componente tangencial de la corriente local con el radio. En rojo se muestran los resultados de la simulación. En azul se muestra la curva obtenida a partir de un ajuste exponencial decreciente. Los nanotubos representados: (4,1), (8,2), (12,3) y (16,4), presentan el mismo ángulo quiral y distinto radio.



**Figura 4.22:** Izq: Dependencia de la componente longitudinal de la corriente local con el radio. En amarillo se muestran los resultados para los nanotubos (4,1), (8,2), (12,3) y (16,4), que presenta un ángulo quiral constante. En rojo se muestran los resultados para los nanotubo de la familia (6,m), con  $m=0, 3$  y  $6$ , y en verde para la familia (8,m), con  $m=2,5,8$ . En azul se muestra la curva de ajuste de la forma  $R^{-1}$ , obtenida para los nanotubos de ángulo quiral constante. Dcha: Dependencia de la componente longitudinal de la corriente local con el ángulo quiral. En rojo se muestran los resultados de la simulación. En azul se muestra las curvas como resultado de un ajuste lineal. El color de los puntos se corresponde con la misma familia de nanotubos que la gráfica de la izquierda.

Ahora se van a analizar las tendencias más claras para las tres componentes de la corriente con respecto al radio y al ángulo quiral. En la Figura 4.20 se muestra la dependencia de la corriente tangencial con el ángulo quiral, para nanotubos de radio similar. La discrepancia en el valor del radio se muestra en la gráfica de la derecha de la misma figura. Se ha optado por trabajar con esta familia de nanotubos, ya que presentan unos radios suficientemente próximos con respecto a las diferencias que presentan sus respectivos ángulos quirales, y un número de átomos de carbono por celda unidad (entre 120 y 200 átomos para los nanotubos quirales) que permite que el tiempo computacional necesario para obtener los resultados sea abordable. Si tratásemos con una familia que presente menores discrepancias, deberíamos trabajar con nanotubos de mayor radio, ver Figura 4.7, y por

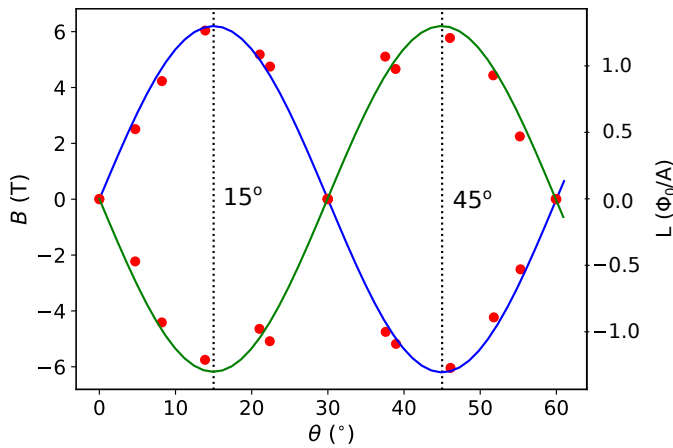
tanto con mayor número de átomos por celda unidad. La resolución de las ecuaciones de evolución temporal de segundos principios requieren un tiempo de cálculo muy elevado, a consecuencia de la complejidad de los algoritmos que internamente utiliza SCALE-UP, lo que haría computacionalmente intratable el problema que queremos estudiar.

Dicho esto, analizando los resultados concretos de la dependencia de la componente tangencial de la corriente local con el ángulo quiral, se observa que presentan una distribución senosoidal. La tendencia es positiva para  $\theta \in (0^\circ, 30^\circ)$  y negativa para  $\theta \in (30^\circ, 60^\circ)$ , con un máximo y un mínimo globales para ángulos quirales  $\theta = 15^\circ$  y  $\theta = 45^\circ$  respectivamente, los cuales se corresponden con la pareja de enantiómeros que presentan mayor asimetría.

El hecho de que se trate de una función periódica no es casual, ya que la propia simetría de la red de grafeno hace que por simetría el ángulo quiral pertenezca a un rango de valores entre cero y  $30^\circ$  para nanotubos levógiros y un rango entre  $30^\circ$  y  $60^\circ$  para nanotubos dextrógiros.

Por otro lado, en la Figura 4.21, se muestra la dependencia de las componentes radial y tangencial de la corriente local con el radio. En ambos casos se observa una tendencia exponencial decreciente, que tienen al límite del grafeno (material no quiral) cuando el radio del nanotubo es muy grande. La velocidad a la que la gráfica tiende a ceros muy rápida en ambos casos, aunque se observa que para la componente radial, la pendiente para radios pequeños, es más pronunciada que para la componente tangencial. Además se ha comprobado, que no existe dependencia entre la componente radial con el ángulo quiral de forma global.

En la Figura 4.22 se muestra la dependencia de la componente longitudinal con el radio y el ángulo quiral. Al igual que ocurre para la corriente radial, no existe una dependencia global de la componente longitudinal con el radio, sin embargo dentro de las familias metálicas (6,m) y (8,m) se observa una dependencia lineal, lo que responde al argumento de la dirección de los enlaces químicos entre primeros vecinos, dada al comienzo de la página 47. Por otro lado la dependencia con el radio es inversamente proporcional. En la gráfica de la izquierda se muestra en azul el ajuste correspondiente a los datos simulados en amarillo, que presentan igual ángulo quiral. Los puntos en rojo y verde, correspondientes a nanotubos con ángulo quiral diferente, reproducen la misma dependencia, aunque con ligeras discrepancias. Esto muestra que la dependencia con el radio domina frente a la dependencia con el ángulo quiral.



**Figura 4.23:** Dependencia del campo magnético (azul) y autoinducción (verde) con el ángulo quiral, para los nanotubos representados en la Figura 4.20

Con respecto al campo magnético, se han obtenido resultados en el rango del 1-10 T, siendo nulo para aquellos nanotubos no quirales y que por tanto no presentan corriente tangencial.

Entre los resultados que se recogen en la tabla anterior, el máximo se obtiene para el nanotubo (9,3) con  $\theta = 13.90^\circ$ , que se corresponde con el nanotubo cuyo ángulo quiral es más próximo a  $15^\circ$ . En la Figura 4.23 se muestra el campo magnético en función del ángulo quiral, donde se observa que en efecto la tendencia senosoidal de los datos tiene un máximo para  $15^\circ$ . Además, en esta gráfica se puede ver que la distribución del campo y la componente tangencial de la corriente local son iguales, por lo que la diferencia en la densidad de espiras entre los distintos nanotubos no afecta al resultado (ver ecuaciones 2.5.4 y 2.5.6).

Análogamente se obtiene una relación senosoidal entre la autoinducción y el ángulo quiral, pero opuesta a la anterior, debido al signo negativo que presenta la corriente longitudinal.

Finalmente se obtiene que la dependencia del campo con el radio del nanotubo, presenta una tendencia decreciente exponencial, al igual que ocurre con la corriente tangencial.



## Capítulo 5

# Conclusiones y futuro

De forma general cabe destacar que a lo largo del trabajo se han alcanzado los objetivos que nos habíamos propuesto. Mediante simulaciones de segundos principios, hemos logrado reproducir el estado fundamental de los nanotubos de carbono, de forma que la posición y forma de los conos de Dirac coinciden con los que se obtienen a través de simulaciones de primeros principios. Esto ha permitido, por un lado estudiar el estado fundamental de los distintos tipos de nanotubos de carbono, a través de la Aproximación de Zone-Folding, viendo el espacio recíproco del nanotubo, como un subespacio unidimensional de la red bidimensional recíproca del grafeno; y por otro, realizar un estudio riguroso del transporte electrónico.

Hemos comprobado mediante simulaciones explícitas que la corriente en cada átomo en un nanotubo quiral presenta una corriente tangencial bien definida, con un sentido de giro, que depende de la relación entre el par de índices  $(n,m)$  que lo caracterizan ( $n>m$  levógiro y  $n<m$  dextrógiro). Se ha cuantificado el efecto de la quiralidad, proporcionando una expresión sencilla del campo magnético y de la autoinducción generados en el interior del nanotubo, entendiendo cada celda unida de este, como una espira dentro de un solenoide infinito. Se ha determinado el orden de magnitud de dicho campo que se encuentra dentro del rango de 1-10 T.

Además, se ha comprobado que la dirección que define los canales transporte de carga dentro de los nanotubos, viene determinada por las direcciones de los enlaces químicos (tendencia senosoidal de la corriente tangencial, el campo magnético y la autoinducción); y que las componentes de la corriente, tienden a cero, lo que se corresponde con el límite del grafeno, que es no quiral, para radios infinitamente grandes. También se ha comprobado que la componente radial de un átomo dado, y sus tres primeros vecinos es opuesta, lo que garantiza el confinamiento de la carga eléctrica en la superficie del nanotubo.

Estos resultados nos ha permitido observar la potencia de los métodos de segundos principios, como extensión de los métodos de primeros principios, ya que permiten reducir de forma considerable las interacciones involucradas en el modelo físico que describe el sistema, adaptándolo de forma concreta al fenómeno que se desea estudiar. Esto permite, como se ha comprobado en el trabajo, reproducir los resultados de primeros principios, reduciendo de forma considerable el tiempo de cálculo.

De cara al futuro, cabe plantearse que estudios se podrían realizar basados en este trabajo o que tuviesen relación con él. Durante nuestro experimento computacional, en todo momento se ha trabajado con un campo eléctrico paralelo al eje del nanotubo. Resultaría interesante estudiar, el efecto producido al incidir con un campo eléctrico circularmente polarizado (levógiro o dextrógiro) de frecuencia variable en ambas familias de nanotubos quirales, y estudiar los posibles efectos de absorción, función del radio y del tipo de plegamiento. En relación con esto, también se podría estudiar el dicroísmo y las transiciones entre singularidades de Van-Hove, producidas por la interacción del nanotubo con un campo electromagnético. Para ello, se necesitaría reproducir de forma más exacta la forma de las bandas  $\pi - \pi^*$  en el modelo de segundos principios, para lo que se debería aplicar el rango de alcance en la interacción entre orbitales  $p_z$  (interacción más allá de primeros vecinos).

Además, se podrían incluir efectos térmicos en la simulación, que involucren interacciones electrón-red (fonones), con el objetivo de realizar una predicción de la conductividad en los nanotubos. Finalmente, se podrían llevar a cabo simulaciones con spin-órbita para estudiar el efecto de corriente polarizadas en spin. Se podría determinar su tiempo de vida, o estudiar como se verían influenciadas por el campo magnético generado por la propia corriente eléctrica, que ya ha sido estudiada en este trabajo.

# Referencias

- [1] BROOKS, W.H., GUIDA, W.C. y DANIEL, K.G. *The Significance of Chirality in Drug Design and Development*, Curr Top Med Chem., **11**. 760. (2011).
- [2] MA, W., XU, L., DE MOURA, A.F., WU, X., KUANG, H., XU, C. y KOTOV, N.A., *Chiral Inorganic Nanostructures*, Chem. Rev., **117**. 8041. (2017).
- [3] BARRON, L., *An Introduction to Chirality at the Nanoscale*, 1 - 27. ISBN: 9783527625345. (2009).
- [4] MOHAN, S.J., MOHAN, E.C. y YAMSANI, M.R., *Chirality and its Importance in Pharmaceutical Field- An Overview*, Chem. Rev., **1**. 309. (2009).
- [5] MUKHERJEE, A. y BERA, A., *Importance of chirality and chiral chromatography in pharmaceutical industry: a detailed study*, Chem. Pharm. Rev., **2**(4). 334. (2012).
- [6] CHARLIER, J.C., BLASE, X. y ROCHE, S., *Electronic and transport properties of nanotubes*, Rev. Mod. Phys. B, **79**. 677. (2007).
- [7] SAITO, R., FUJITA, M., DRESSELHAUS, G. y DRESSELHAUS, M.S. *Electronic structure of chiral graphene tubes*, Appl. Phys. Lett., **60**. 2204. (1992).
- [8] ASHCROFT, N.W. y MERMIN, N.D., *Solid State Physics*, Internantional edition, ISBN: 0-03-049346-3, (1976).
- [9] CASTRO NETOR, A.H., GUINEA, F., PERES, N.M.R., NOVOSELOV, K.S. y GEIM, A.K. *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. B, **81**. 109. (2009).
- [10] GEIM, A.K. y NOVOSELOV, K.S., *The rise of graphene*, Nature Materials, **6**. 183 .(2007).
- [11] MERTENS, R., y PELEG, R. *An overview of graphene's properties*. <https://www.graphene-info.com/graphene-properties>. Consulta del 05/08/2019.
- [12] MERTENS, R., y PELEG, R. *Graphene applications: what is graphene used for?* <https://www.graphene-info.com/graphene-applications>. Consulta del 05/08/2019.
- [13] CAO, Y., FATEMI, V., FANG, S., WATANABE, K., TANIGUCHI, T., KAXIRAS, E. y JARILLO-HERRERO, P. *Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices*, Rev. Mod. Phys. B, **556**. 43. (2018).
- [14] PESIN, D. y MACDONALD, A.H., *Spintronics and pseudospintronics in graphene and topological insulators*, Nature Materials, **33**. 03 .(2012).
- [15] ZUTIĆ, I., FABIAN, J., SARMA, S.D., *Spintronics: Fundamentals and applications*, Rev. Mod. Phys. B, **76**. 109. (2004).
- [16] SAHOO, S., *Quantum Hall efect in graphene: Status and prospects*, Rev. Art., **49**. 367. (2011).
- [17] IJIMA, S., *Helical microtubules of graphitic carbon* , Lettres to Nature, **354**, 56, (1991).
- [18] BETHUNE, D.S., KIANG, C.H., DE VRIES, M.S., GORMAN, G., SAVOY, R., VAZQUEZ , J. y BEYERS , R., *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*, Nature, **363**. 605. (1993).



- [19] REICH, S., THOMSEN, C. y MAULTZSCH, J., *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 3-527-40386-8, (2004).
- [20] NCYT: NOTICIAS DE LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA, *Un efecto cuántico explica el flujo de electrones en los circuitos nanométricos* <https://noticiasdelaciencia.com/art/26762/un-efecto-cuantico-explica-el-flujo-de-electrones-en-los-circuitos-nanometricos>. Consulta del 06/08/2019.
- [21] BERGER, M., *Carbon nanotubes-what they are, how they are made, what they are used for*. [https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction\\_to\\_nanotechnology\\_22.php](https://www.nanowerk.com/nanotechnology/introduction/introduction_to_nanotechnology_22.php). Consulta del 06/08/2019.
- [22] LIU W.W., CHAI S.P., MOHAMED A.R. y HASHIM U. *Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments*. Physical Review, **20**, 1171, (2014).
- [23] WANG, B., RUILIN, C., WANG, J. y GUO, H. *First-principles calculations of chiral current and quantum self-inductance of carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett. B, **80**. (2009).
- [24] PARR, R.G. y WEITAO, Y., *Density Functional Theory of atoms and molecules*. Oxford University Press. ISBN: 9780195092769. (1989).
- [25] SOLER, J.M., ARTACHO, E., GALE, J.D., GARCÍA, A., JUNQUERA, J., ORDEJÓN, P. y SÁNCHEZ-PORTAL, D. *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*, J. Phys.: Condens. Matter, **14**. (2002).
- [26] ARTACHO, E., CELA, J.M., GALE, J.D., GARCÍA, A., JUNQUERA, J., MARTIN, R.M., ORDEJÓN, P., SÁNCHEZ-PORTAL, D. y SOLER, J.M., *SIESTA 4.0 User's Manual*, (2016).
- [27] GARCÍA-FERNÁNDEZ, P., WOJDEL, J.C., ÍÑIGUEZ, J. y JUNQUERA, J., *Second-Principles method for materials simulations including electron and lattice degrees of freedom*, Phys. Rev. Lett. B, **93**. (2016).
- [28] GARCÍA-FERNÁNDEZ, P., ÍÑIGUEZ, J. y JUNQUERA, J., *Extension of Second-Principles Density Functional Theory into the time domain*, Phys. Rev. Lett. B, **71**. (2017).
- [29] GARCÍA-FERNÁNDEZ, P., *SCALE-UP: An implementation of second-principles DFT*. <https://www.secondprinciples.unican.es/>. Consulta del 04/03/2019.
- [30] AROYO, M.I., PEREZ-MATO, J.M., OROBENGOA, D., TASCI, E., DE LA FLOR, G., KIROV, A., *Crystallography online: Bilbao Crystallographic Server*. Bulg. Chem. Commun. **43**(2). 183-197. (2011).
- [31] ARAMBURU-ZABALA. J.A., *Apuntes de Física Cuántica III. Tema 9: Modelo de enlace fuerte*. (2018-19).
- [32] REICH, S., MAULTZSCH, J., THOMSEN, C. y ORDEJÓN, P., *Tight-binding description of graphene*, Phys. Rev. Lett. B, **66**. 035412. (2002).
- [33] REICH, S. *Carbon nanotubes: Vibrational and electronic properties*. Materials Science. Technischen Universität Berlin, PhD Thesis, (2001). English.
- [34] JEANTET, A. *Cavity Quantum Electrodynamics with Carbon Nanotubes*. Materials Science [cond-mat.mtrl-sci]. Université Denis Diderot Paris 7, PhD Thesis, (2017). English.
- [35] SATIO, R., DRESSELHAUS, G. y DRESSELHAUS, M.S., *Trigonal warping effect of carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett. B, **61**. 2981. (2000).

- [36] MINTMIRE, J.W. y WHITE, C.T., *Universal Density of States for Carbon Nanotubes*, Phys. Rev. Lett., **81**, 2506. (1998).
- [37] JÓDAR, E., PÉREZ-GARRIDO, A. y ROJAS, F., *Bloch oscillations in carbon nanotubes*, J. Phys.: Condens. Matter, **21**. (2009).
- [38] WANGNESS R.K., *Campos electromagnéticos*. Limusina. ISBN: 9780471041030. (2016).
- [39] JENSEN, F., *Introduction to Computational Chemistry*, ISBN: 0-471-98085-4, (1999).
- [40] CRAMER, C.J., *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models.*, Second edition, ISBN: 0-470-09181-9, (2004).
- [41] HOHENBERG, P. y KOHN W., *Inhomogeneous electron gas*, Physical Review, **136**, B864, (1964).
- [42] KOHN W. y SHAM L.J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review, **140**, A1133, (1965).
- [43] ELGAMMAL, K. *Density Functional Theory Calculations for Graphene-based Gas Sensor Technology*. PhD Thesis in Physics, KTH. (2018).
- [44] KLEINMAN, L. y BYLANDER, D.M., *Efficacious form for model pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett., **48**, 1425, (1982).
- [45] GELLER, M.R. and KOHN W., *Theory of generalized Wannier functions for nearly periodic potentials*, Phys. Rev. Lett. B, **48**. (1993).
- [46] SCHÖNENBERGER, C., *Bandstructure of Graphene and Carbon Nanotubes: An Exercise in Condensed Matter Physics*, (2000, corrected 2015).
- [47] Inkscape. <https://inkscape.org/es/>



# Modelo tight binding: Grafeno

**Resolución analítica del modelo de enlace fuerte (*tight binding*) para el grafeno a primeros vecinos. Obtención de la relación de dispersión de la energía para los conos de Dirac.**

El modelo parte de aproximar localmente en un entorno de cada punto de red, el Hamiltoniano electrónico del cristal por el Hamiltoniano de un único átomo,  $H_{\text{at}}$  situado en dicho punto de red. En todo caso se asume que se trata de un Hamiltoniano a un electrón y que se trabaja bajo la aproximación de electrones independientes. Para que las funciones de onda correspondientes a estados ligados del Hamiltoniano atómico, sea una buena aproximación de las funciones de onda totales, se necesita que serán funciones muy localizadas, decaigan rápidamente a cero, al alejarnos del punto de red que estamos considerando [8].

Para tratar estas posibles diferencias se incluye una corrección al Hamiltoniano atómico, mediada por un potencial dependiente de la distancia al punto de red donde se encuentra el átomo,  $\hat{V}(\vec{r})$ , y que recoge la contribución al Hamiltoniano del resto de átomos del cristal.

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{at}} + \hat{V}(\vec{r}); \quad \hat{H}_{\text{at}}(\vec{r}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}_{\text{at}}(\vec{r}) \quad (\text{I.0.1})$$

Dicho potencial es periódico en la red directa, por lo que los autoestados de  $H$ , satisfacen el teorema de Bloch, y por tanto se representan en la base de Wannier como funciones  $\psi_{j\vec{k}}$ , tal y como se indica en la ecuación (3.2.8). El solapamiento o recubrimiento entre orbitales, se cuantifica mediante la integral de solapamiento, que tiene la siguiente expresión:

$$S_{ab} = \int_{\mathbb{R}^3} \chi_a(\vec{r} - \vec{r}_a - \vec{R}_A)^* \chi_b(\vec{r} - \vec{r}_b - \vec{R}_B) d\vec{r} \equiv \langle \chi_a | \chi_b \rangle \quad (\text{I.0.2})$$

Teniendo en cuenta que se está trabajando en la base de funciones de Wannier, que es ortonormal se tiene que la integral anterior se corresponde con una delta de Kronecker,  $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$ .

El parámetro representa la interacción existen entre orbitales por la acción del potencial cristalino, se conoce como *integral de hopping* o de resonancia,  $\gamma_{ab}$ . Cuando se está tratando la integral de resonancia de autointeracción entre orbitales, se suele denotar por  $\alpha_b$ , y se conoce como *energía on-site*. Intuitivamente esta magnitud cuantifica la capacidad que presenta un electrón de "saltar" de un orbital a otro.

$$\gamma_{ab} = - \langle \chi_a | \hat{V}(\vec{r}) | \chi_b \rangle \quad (\text{I.0.3})$$

Partimos de la celda unidad del grafeno, que se corresponde con una red hexagonal bidimensional. Se considera como base de vectores de red asociados la siguiente:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}[\sqrt{3}, 1] \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}[\sqrt{3}, -1]$$

Tal y como se ha indicado anteriormente, debido a la configuración correspondientes a los orbitales atómicos de carbono que dan lugar a la red de grafeno, la combinación de orbitales  $p_z$  dan lugar a bandas  $\pi$  enlazante y antienlazante que se encuentran en la parte superior e inferior de las bandas de valencia y de conducción respectivamente, y dan lugar a los conos de Dirac tan característicos del grafeno.

Se va a considerar la aproximación de LCAO [46] para la resolución de las ecuaciones del modelo de enlace fuerte.

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \sum_{m=A,B} e^{i\vec{k}\vec{R}} \Phi_m(\vec{r} - \vec{R}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} [c_A \Phi_{AR} + c_B \Phi_{BR}]$$

Partimos de la ecuación de valores propios del Hamiltoniano a un electrón.

$$\hat{H} \psi_k(\vec{r}) = E \psi_k(\vec{r})$$

Se considera la celda unidad situada en el origen de coordenadas de la red directa ( $\vec{R} = 0$ ).

$$\langle \Phi_{A0} | \hat{H} | \psi_k(\vec{r}) \rangle = E \langle \Phi_{A0} | \psi_k(\vec{r}) \rangle$$

$$\langle \Phi_{B0} | \hat{H} | \psi_k(\vec{r}) \rangle = E \langle \Phi_{B0} | \psi_k(\vec{r}) \rangle$$

Introduciendo la expresión explícita de la función de onda electrónica.

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} [c_A \langle \Phi_{A0} | \hat{H} | \Phi_{AR} \rangle + c_B \langle \Phi_{A0} | \hat{H} | \Phi_{BR} \rangle] &= E \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} [c_A \langle \Phi_{A0} | \Phi_{AR} \rangle + c_B \langle \Phi_{A0} | \Phi_{BR} \rangle] \\ \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} [c_A \langle \Phi_{B0} | \hat{H} | \Phi_{AR} \rangle + c_B \langle \Phi_{B0} | \hat{H} | \Phi_{BR} \rangle] &= E \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} [c_A \langle \Phi_{B0} | \Phi_{AR} \rangle + c_B \langle \Phi_{B0} | \Phi_{BR} \rangle] \end{aligned}$$

**Ecuación 1:** En aproximación de primeros vecinos, el orbital  $A0$  interacciona con los orbitales  $A0$ ,  $B0$ ,  $B-a_1$  y  $B-a_2$ .

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k}\vec{0}} [c_A \langle \Phi_{A0} | \hat{H} | \Phi_{A0} \rangle + c_B \langle \Phi_{A0} | \hat{H} | \Phi_{B0} \rangle] + e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} [c_B \langle \Phi_{A0} | \hat{H} | \Phi_{B-a_1} \rangle] + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} [c_B \langle \Phi_{A0} | \hat{H} | \Phi_{B-a_2} \rangle] \\ = E \left( e^{i\vec{k}\vec{0}} [c_A \langle \Phi_{A0} | \Phi_{A0} \rangle + c_B \langle \Phi_{A0} | \Phi_{B0} \rangle] + e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} [c_B \langle \Phi_{A0} | \Phi_{B-a_1} \rangle] + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2} [c_B \langle \Phi_{A0} | \Phi_{B-a_2} \rangle] \right) \end{aligned}$$

$$\langle \Phi_{A0} | \Phi_{A0} \rangle = 1; \quad \langle \Phi_{A0} | \Phi_{B-a_1} \rangle = \langle \Phi_{A0} | \Phi_{B-a_2} \rangle = S$$

Considerando la descomposición del Hamiltoniano de enlace fuerte en parte atómica y el potencial efectivo generado por los electrones del cristal, se plantean las siguientes ecuaciones de autovalores.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{A0} | \hat{H} | \Phi_{A0} \rangle &= \langle \Phi_{A0} | \hat{H}_{at} | \Phi_{A0} \rangle + \langle \Phi_{A0} | \hat{V} | \Phi_{A0} \rangle = E_p - \alpha \\ \langle \Phi_{A0} | \hat{H} | \Phi_{B0} \rangle &= \langle \Phi_{A0} | \hat{H}_{at} | \Phi_{B0} \rangle + \langle \Phi_{A0} | \hat{V} | \Phi_{B0} \rangle = E_p S - \gamma \\ \langle \Phi_{B0} | \hat{H} | \Phi_{A0} \rangle &= E_p S - \gamma \end{aligned}$$

Incluyendo estas expresiones en la ecuación 1 y despejando, se obtiene la siguiente ecuación homogénea

$$c_A(E_p - \alpha - E) + c_B(E_p S - \gamma)(1 + e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2}) = 0$$

**Ecuación 2:** Análogamente, en aproximación de primeros vecinos, el orbital  $B0$  interacciona con los orbitales  $B0$ ,  $A0$ ,  $Aa_1$  y  $Aa_2$ .

$$c_A(E_p S - \gamma)(1 + e^{i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\vec{a}_2}) + c_B(E_p - \alpha - E) = 0$$

A partir de ambas ecuaciones se obtiene un sistema homogéneo con solución no trivial, con  $c_A$  y  $c_B$  como incógnitas, a partir del cual se obtiene la expresión de la energía de las bandas asociadas a los orbitales  $p_z$  de los átomos de carbono que conforman el grafeno.

$$\begin{vmatrix} (E_p - \alpha - E) & (E_p S - \gamma)(1 + e^{-i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\vec{a}_2}) \\ (E_p S - \gamma)(1 + e^{i\vec{k}\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\vec{a}_2}) & (E_p - \alpha - E) \end{vmatrix} = 0$$

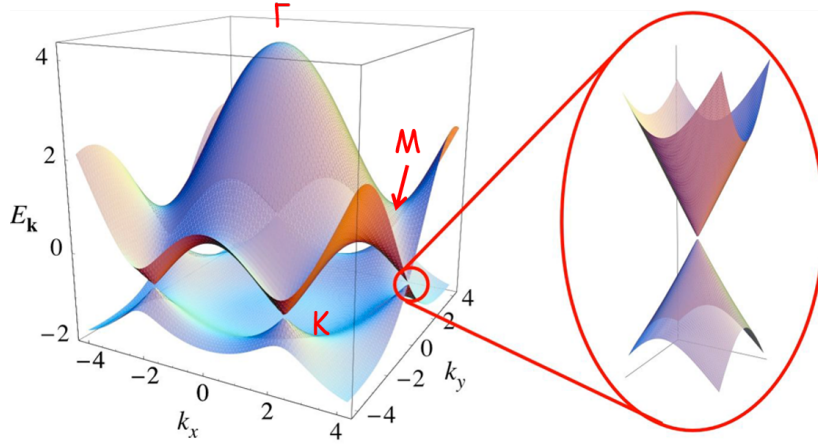
Considerando  $E_0 = E_p - \alpha$ , la solución del sistema anterior viene dada por la siguiente expresión,

$$E^\pm(\vec{k}) = E_0 \pm (E_p S - \gamma) \sqrt{3 + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + 2 \cos(\vec{k} \cdot \vec{a}_2) + 2 \cos(\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2))}$$

Desarrollando los productos escalares, asumiendo despreciable el solapamiento entre orbitales  $S$  y considerando el nivel de referencia  $E_0$  en cero, la expresión anterior se traduce en la siguiente,

$$E^\pm(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}$$

donde  $\gamma_0$  representa el parámetro de hopping bajo dichas condiciones.



**Figura 1:** Representación en el plano recíproco  $(k_x, k_y)$ , de la energía de las bandas  $\pi$  (enlazante y antienlazante). Se han resaltado los puntos que dan lugar a la zona de máxima simetría,  $\Gamma$ - $M$ - $K$ , así como las intersecciones cónicas de los puntos  $K$ , [9].

En caso de no considerar nulo el solapamiento entre orbitales  $p_z$ , procediendo de manera análoga a la realizado en los pasos anteriores, con un poco más de trabajo se obtiene la siguiente expresión de la energía [35],

$$E^\pm(k_x, k_y) = \frac{E_p \pm \gamma_0 \omega(\vec{k})}{1 \mp S \omega(\vec{k})} \quad (\text{I.0.4})$$

Siendo la función  $\omega(\vec{k})$ , la dada por la siguiente expresión,

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (\text{I.0.5})$$

Considerando estas dos expresiones, se tiene que la energía correspondiente a los puntos de alta simetría  $M$  y  $\Gamma$  es la siguiente,

$$E_\Gamma = \frac{\pm 3\gamma_0}{1 \mp 3S} \Rightarrow \begin{cases} E_\Gamma^+ = \frac{+3\gamma_0}{1 - 3S} \\ E_\Gamma^- = \frac{-3\gamma_0}{1 + 3S} \end{cases}; \quad E_M = \frac{\pm \gamma_0}{1 \mp S} \Rightarrow \begin{cases} E_M^+ = \frac{+\gamma_0}{1 - S} \\ E_M^- = \frac{-\gamma_0}{1 + S} \end{cases} \quad (\text{I.0.6})$$

Para obtener la ecuación de dispersión, se considera el punto del espacio recíproco,

$$\vec{k}_K = \left(0, \frac{4\pi}{3a}\right)$$

que se corresponde con uno de los conos de Dirac, donde se producen las intersecciones cónicas entre las bandas de valencia y de conducción del grafeno. Se comprueba a partir de la expresión anterior, que el valor de la energía, según las suposiciones anteriores es nulo en dicho punto,  $E(\vec{k}_K) = 0$ .

Se considera un punto  $\vec{k}$  de un entorno del punto  $K$ , suficientemente próximo de forma que pueda expresarse como  $\vec{k} = \vec{k}_K + \delta\vec{k}$ , donde  $\delta\vec{k}$  se corresponde con un desplazamiento diferencial en el espacio recíproco con respecto al punto de intersección cónica.

$$\vec{k} = \left(\delta k_x, \frac{4\pi}{3a} + \delta k_y\right)$$

Para deducir la expresión de la dispersión en la energía en un entorno del punto  $K$ , se considera un desarrollo en serie de Taylor de la expresión obtenida mediante el modelo de enlace fuerte, entorno al punto  $K$ . Para

ello se considera una aproximación a orden cuadrático en el desarrollo de la función coseno involucrada en la ecuación de la energía.

$$\cos(x) \approx 1 - \frac{x^2}{2} \implies \cos\left(\frac{\sqrt{3}\delta k_x a}{2}\right) \approx 1 - \frac{3a\delta k_x^2}{8}$$

$$\cos(\lambda + x) \approx \cos(\lambda) - x \sin(\lambda) - \frac{1}{2}x^2 \cos(\lambda) \implies \cos\left(\frac{2\pi}{3} + \frac{a}{2}\delta k_y\right) \approx -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{4}a\delta k_y + \frac{a^2}{16}\delta k_y^2$$

$$\cos^2(\lambda + x) \approx \cos^2(\lambda) - 2x(\sin(\lambda)\cos(\lambda)) - x^2 \cos(2\lambda) \implies \cos^2\left(\frac{2\pi}{3} + \frac{a}{2}\delta k_y\right) \approx \frac{1}{4} + \frac{\sqrt{3}}{4}a\delta k_y + \frac{a^2}{8}\delta k_y^2$$

$$\cos\left(\frac{\sqrt{3}\delta k_x a}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{3} + \frac{a}{2}\delta k_y\right) \approx -\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{4}a\delta k_y + \frac{a^2}{16}\delta k_y^2 + \frac{3}{16}a^2\delta k_x^2 + o(\delta k^3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}\delta k_x a}{2}\right) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{3} + \frac{a}{2}\delta k_y\right) \approx -2 - \sqrt{3}a\delta k_y + \frac{3}{4}a^2\delta k_x^2 \\ 4 \cos^2\left(\frac{2\pi}{3} + \frac{a}{2}\delta k_y\right) \approx 1 + \sqrt{3}a\delta k_y + \frac{a^2}{2}\delta k_y^2 \end{array} \right\}; \quad E(\delta \vec{k}) \approx \pm \frac{\sqrt{3}a}{2}\gamma_0 \sqrt{\delta k_x^2 + \delta k_y^2}$$

Por tanto se ha obtenido una dispersión en la energía en función del número de ondas que define los orbitales de Bloch lineal con el desplazamiento en el espacio recíproco, es decir con la norma del diferencial  $\delta \vec{k}$ . Esto es equivalente, si se tiene en cuenta la dependencia con las componentes cartesianas del vector de ondas en el plano del espacio recíproco, con la ecuación de un cono, de ahí el nombre de intersecciones cónicas que reciben los puntos de tangencia que se producen entre bandas de valencia y de conducción en los punto  $K$ .

$$\|\delta \vec{k}\| = \sqrt{\delta k_x^2 + \delta k_y^2} \implies E^\pm(\delta \vec{k}) = \pm \frac{\sqrt{3}a}{2}\gamma_0 \|\delta \vec{k}\|$$

# Implementación de código

Para la realización de este trabajo se han desarrollado una serie de scripts en Python y Matlab, para generar el modelo de segundos principios que se necesita para ejecutar las simulaciones de SCALE-UP y para llevar a cabo el análisis de los resultados obtenidos durante todo nuestro estudio.

El uso de Python 3.6 y Matlab se debe a que estos lenguajes de programación resultan intuitivos y fáciles de manejar y se adaptan muy bien a las necesidades que se presentan en el trabajo, donde la eficiencia del código no es un factor a tener en cuenta. Matlab resulta muy útil a la hora de realizar operaciones matriciales de forma sencilla y Python presenta unas librerías para realizar representaciones en dos y tres dimensiones, que han permitido realizar las gráficas que permiten visualizar los diferentes nanotubos, así como representar en la superficie de estos la corriente local por componentes.

Para la elaboración de los scripts de Python, se han utilizado las siguientes librerías: *numpy*, *math* (para realizar operaciones matriciales y operaciones matemáticas en python), *matplotlib* (para gráficas 2D), *mayavi* (para gráficas 3D de los nanotubos) y *scipy.optimize* (para realizar diferentes tipos de ajustes).

Los scripts que se describen en las tablas siguientes, se encuentran adjuntos en el mismo CD que este documento para poder ser consultados. Para aquellos que se han realizado de forma sistemática para diferentes nanotubos, se ha incluido un ejemplo, ya que el resto son completamente análogos.

input_graphene_SIESTA.fdf	Input de SIESTA para obtener el estado fundamental para el grafeno mediante primeros principios. En él se definen los vectores de red y el tipo de átomo y se especifica el funcional de intercambio-correlación, la distancia carbono-carbono para comenzar la optimización, una tolerancia numérica para resolver las ecuaciones diferenciales, el mallado del espacio recíproco, la temperatura del sistema (ocupación de estados) etc.
C.psf	Pseudopotencial utilizado para el método de SIESTA
tb_model_graphene.xml	Modelo de segundos principios para el grafeno. Se especifica el alcance de la interacción a primeros vecinos, el hopping utilizado y la distancia carbono-carbono.
input_graphene_SCALEUP.fdf	Input para ejecutar las simulaciones de SCALE-UP. Lee el archivo tb_model_graphene.xml y calcula el estado fundamental del grafeno mediante segundos principios. Especifica el mallado del espacio recíproco, la dirección en la que se calculan las bandas, el parámetro de densificación, la tolerancia numérica, etc.



input_GS.fdf	Input para ejecutar las simulaciones de SCALE-UP. Lee el archivo nanotub_n.m.xml y calcula el estado fundamental del nanotubo (n,m) mediante segundos principios. Especifica el mallado del espacio recíproco, la dirección en la que se calculan las bandas, el parámetro de densificación, la tolerancia numérica, etc.
input_TD.fdf	Input para ejecutar las simulaciones de SCALE-UP. Lee los archivos nanotub_n.m.xml y initial_den_n.m.bin (matriz de densidad del estado fundamental obtenida al ejecutar input_GS.fdf y calcula la evolución temporal del sistema. Especifica el mallado del espacio recíproco, la intensidad del campo aplicado, el tiempo total de cálculo, el paso temporal $t_0$ , el tiempo para el cual se calcula la corriente local el parámetro de densificación, la tolerancia numérica, etc.

**Tabla 1:** En esta tabla se incluyen los scripts necesarios para la ejecución de los códigos de primeros (SIESTA) y segundos principios (SCALE-UP).

Los archivos anteriores me fueron proporcionados al comienzo del trabajo, y mi objetivo ha sido entenderlos y manipularlos convenientemente para ejecutar cada uno de los ejemplos involucrados en el trabajo. Por otro lado, los scripts que se recogen en las tablas siguientes han sido realizados íntegramente por mí.

Nanotube_geometry.py	Script que genera el modelo de segundos principios para el nanotubo (n,m): nanotub_n.m.xml, una lista con las posiciones de cada átomo: nanotub_n.m.coord.dat, una lista con los índices en la lista anterior correspondientes a los tres primeros vecinos de cada átomo: nanotub_n.m.neighbourlist.dat y la representación en 3D del grafeno, con enlaces entre los primeros vecinos (ver Figuras 1.3, 4.19, 4.18 (dcha), 4.17, 2.8 (dcha) y 2.3 (dcha)). Como input necesita el valor concreto de los índices (n,m).
bandas_grafeno.py	Representa gráficamente las bandas del grafeno obtenidas mediante primeros y segundos principios. El programa lee los archivos .txt obtenidos a partir de SIESTA (plottable_bands.txt) y SCALE-UP (energy_bands_graphene.TB.txt, k_points_graphene.TB.txt).
DOS_graphene.py	Representa gráficamente la densidad de estados del grafeno obtenidas mediante primeros y segundos principios. El programa lee los archivos .txt obtenidos a partir de SIESTA (grapheneDOS.def.txt) y SCALE-UP (energy_graphene_DOS.py.txt, DOS_graphene.py.txt).
DOSvsEnergy.m	Este programa lee los archivos energies_n.m.TB.DOS.txt y DOS_n.m.txt obtenidos tras ejecutar SCALE-UP y los reescribe en un formato que Python es capaz de leer de forma directa para representar gráficamente.

bands_n_m.py	Representa gráficamente las bandas del nanotubo (n,m) de segundos principios. El programa lee los archivos .txt obtenidos a partir de SCALE-UP (energies_n_m_TB.txt, k_points_n_m_TB.txt).
DOS_n_m.py	Representa gráficamente la DOS del nanotubo (n,m) de segundos principios. El programa lee los archivos .txt obtenidos a partir del script DOSvsEnergy.m (energy_n_m_DOS_py.txt, DOS_n_m_py.txt) y la DOS en función de la energía para el grafeno (energy_graphene_DOS_py.txt, DOS_graphene_py.txt).
quiralidad_radio_distr_nanotubes.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.7.
gap_n_m.m	Este scripts lee el archivo bands_n_m.txt y obtiene el valor de la energía de gap resultado de la simulación.
gapvsradio.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.8. Para ello utiliza los resultados del script gap_n_m.m
gapvstheta.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.9 izquierda. Para ello utiliza los resultados del script gap_n_m.m
radio_vs_nanotube_type_sem.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.9 derecha.
DOS_singularidades.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.10 arriba. Para ello el programa lee los archivos energy_n_m_DOS_py.txt y DOS_n_m_py.txt, obtenidos a partir del script DOSvsEnergy.m, para los diferentes nanotubos.
radio_vs_nanotube_type_met_sing.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.10 abajo.
E11_vs_radio.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.11.

**Tabla 2:** En esta tabla se incluyen los scripts necesarios obtener los resultados del estudio de estado fundamental.

bloch_oscillations_0_00XX.py	Este script lee el archivo generado por SCALE-UP nanotube_curr_0_00XX.txt, donde XX vale 10, 05 o 01, para los campos eléctricos $10E_0$ , $5E_0$ y $E_0$ respectivamente y genera las gráficas de la corriente en función del tiempo, representado en la Figura 4.13.
local_currents_descomposition.m	Realiza la descomposición en componentes Longitudinal, Tangencial y Radial, de la corriente local en el primer máximo de la oscilación de Bloch. Además calcula la corriente integrada como suma de la contribución de todos los átomos. Para ello importa los archivos nanotube_00XXX000.lcurr y nanotub_n_m_coord.dat, donde XXX indica el tiempo en fs para el que se ha calculado la corriente local. Como output dos archivos txt con las componentes tangencial (tang_lcurr.txt) y radial (rad_lcurr.txt)
Plot_local_current.py	Script que representa gráficamente la corriente local en cada átomo, así como sus componentes en coordenadas cilíndricas (ver Figuras 4.14, 4.15 y 4.16). Para ello importa las funciones de python definidas en el script Nanotube_geometry.py, la corriente local nanotube_00XXX000.lcurr, y las coordenadas de sus componentes tang_lcurr.txt y rad_lcurr.txt. En ambos archivos de Python se necesita especificar el mismo par de índices (n,m).
radial_local_current_n_m.m	Analiza si la componente radial de la corriente local de cada átomo, es contraria a la de sus tres primeros vecinos. Para ello importa la lista con las coordenadas de la corriente radial: rad_lcurr_n_m.txt y los índices de los tres primeros vecinos de cada átomo, siguiendo el orden de la lista anterior: nanotub_n_m_neighbourlist.dat. Imprime un mensaje que indica si se verifica o no.
campo_magnetico_autoinducccion.m	Script que calcula el campo magnético y la autoinducción para los nanotubos de la Tabla 4.1.
tang_lcurr_vs_theta.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.20 izquierda. El valor de la componente tangencial de la corriente local se obtiene del script local_currents_descomposition.m
radio_vs_nanotube_type_met.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.20 derecha.
rad_lcurr_vs_rad.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.21 izquierda. El valor de la componente radial de la corriente local se obtiene del script local_currents_descomposition.m

tang_lcurr_rad.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.21 derecha. El valor de la componente tangencial de la corriente local se obtiene del script local_currents_descomposition.m
long_lcurr.py	Representación de la gráfica de la Figura 4.22. El valor de la componente longitudinal de la corriente local se obtiene del script local_currents_descomposition.m
B_L_vs_radio_theta.py	Representación de las gráficas de la Figura 4.23. Los valores del campo y de la autoinducción para los distintos nanotubos, se obtienen del script: campo_magnetico_autoinducccion.m. Las curvas azul y verde se han obtenido de forma independiente y se han juntado mediante el editor de gráficos vectoriales INKSCAPE [47].

**Tabla 3:** En esta tabla se incluyen los scripts necesarios obtener los resultados de la evolución temporal de los nanotubos de carbono cuando se le aplica un campo eléctrico externo.